

10/01 8199

Eur päisches
PatentamtEuropean
Patent OfficeOffice européen
des brevets

REC'D 17 AUG 2000
WIPO PCT

Bescheinigung Certificate

EP 00/5314

4

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patent anmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Attestation

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99810543.1

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

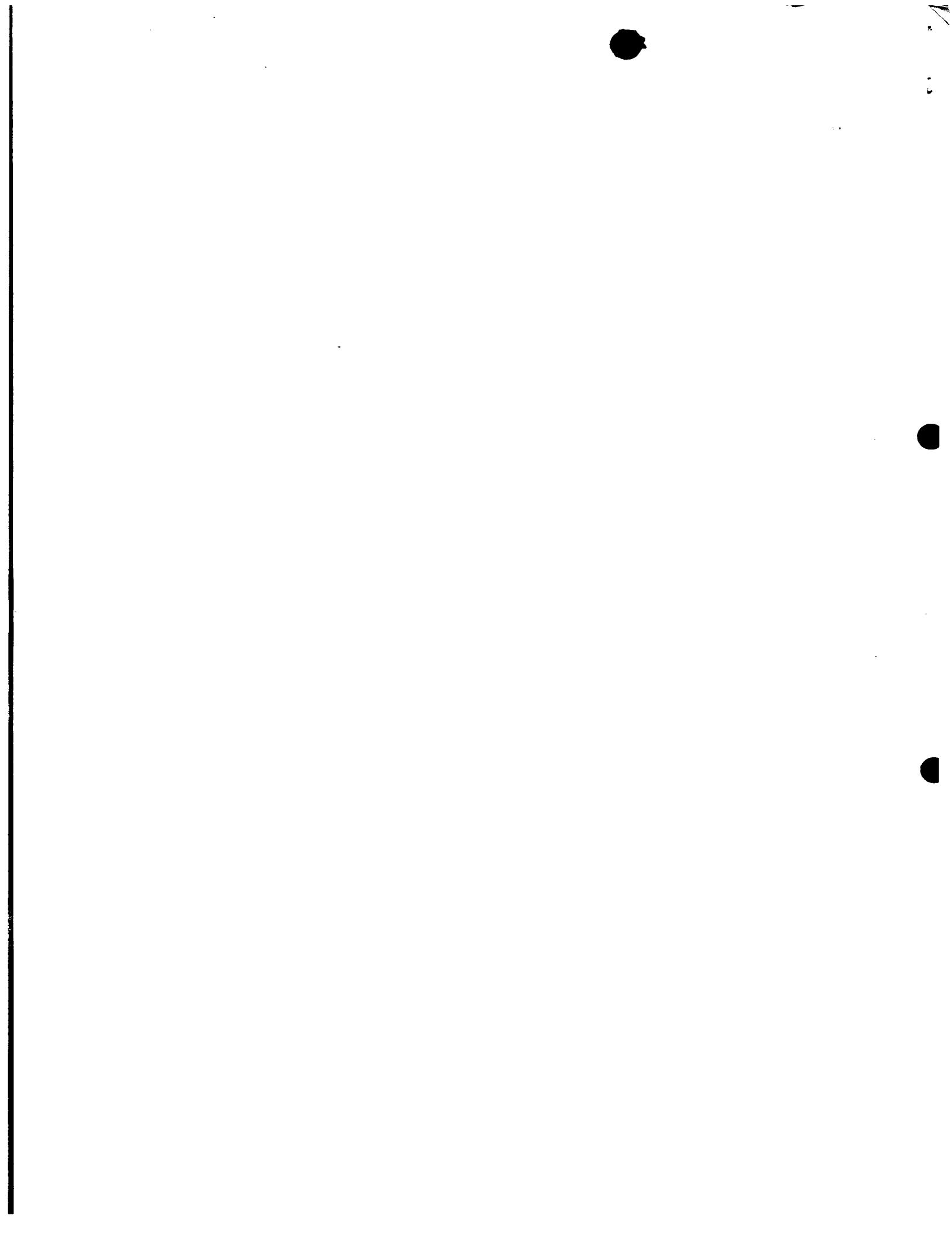
Der Präsident des Europäischen Patentamts:
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 12/04/00
LA HAYE, LE





Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.
Application no.
Demande n°
99810543.1

Anmeldetag:
Date of filing:
Date de dépôt:
18/06/99

Anmelder
Applicant(s)
Demandeur(s)
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung
Title of the invention
Titre de l'invention
Mischungen aus Mikropigmenten

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

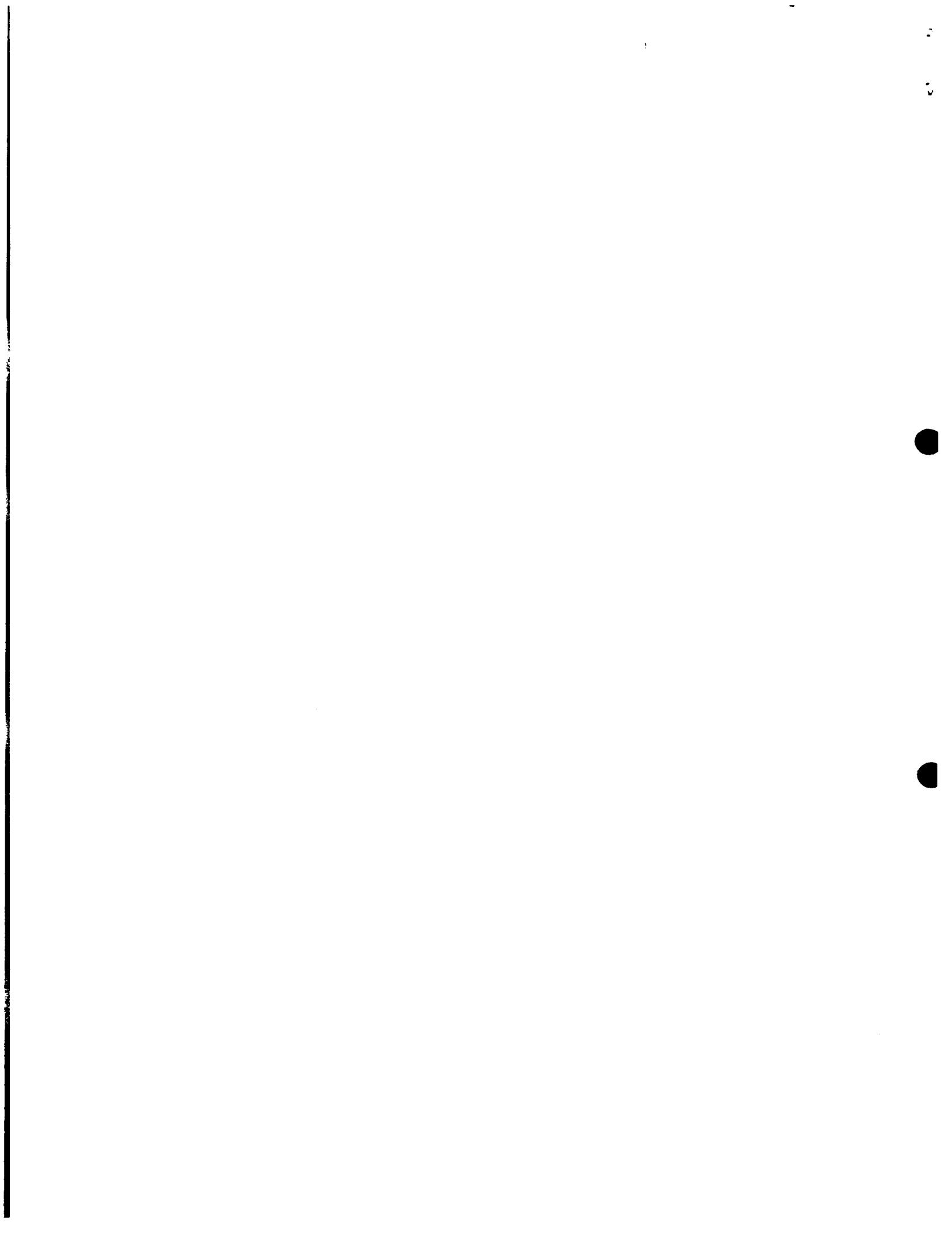
Staat State Pays	Tag Date Date	Aktenzeichen: File no Numéro de dépôt:
------------------------	---------------------	--

Internationale Patentklassifikation
International Patent classification
Classification internationale des brevets

A61K7/42

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten
Contracting states designated at date of filing AT/B/E/C/H/C/Y/D/E/D/K/E/S/F/I/F/R/G/B/G/R/I/E/I/T/L/I/L/U/M/C/N/L/P/T/S/E
Etats contractants désignés lors du dépôt

Bemerkungen
Remarks
Remarques



- 1 -

Mischungen aus Mikropigmenten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung und ihre Verwendung in kosmetischen und in pharmazeutischen Formulierungen.

Es ist bekannt, dass bestimmte organische UV-Filter, wie z.B. schwerlösliche Benzotriazol- oder Triazinverbindungen ausgeprägte UV-Filtereigenschaften aufweisen, wenn sie als Einzelverbindungen in mikronisierter Form vorliegen. Auf Grund ihrer spezifischen, substanztypischen Eigenschaften absorbieren, reflektieren bzw. streuen sie allerdings immer nur einen bestimmten Teil des schädlichen UV-Bereiches.

Es besteht ein starkes Interesse an Lichtschutzfiltern, die ein breites UV-Spektrum abdecken und damit einen besseren UV-Schutz bieten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, mikronisierte organische UV-Filter zu finden, die einen breiteren Teil des UV-Bereichs abdecken und mit denen damit einen besseren UV-Schutz erzielt werden kann.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Mischungen aus mindestens zwei mikronisierten UV-Filtern diese Aufgabe erfüllen können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädlichen Einwirkung von UV-Strahlung.

Geeignete erfindungsgemäß verwendbare UV-Filter sind organische, z.T. schwerlösliche Verbindungen, wie z.B. Triazinderivate, insbesondere Hydroxyphenyltriazinverbindungen oder Benzotriazolderivate, eine Vinylgruppe enthaltende Amide, Zimtsäurederivate, sulfonierte Benzimidazole, Fischerbase-Derivate, Diphenylmalonsäuredinitrile, Oxalylamide, Campherderivate, Diphenylacrylate, Paraaminobenzoesäur (PABA) und deren Derivate, Salicylate, Benzophenone und noch weitere als UV-Filter bekannte Stoffklassen.

- 2 -

Erfindungsgemäss verwendbar, bevorzugte Triazinderivate entsprechen der Formel



worin

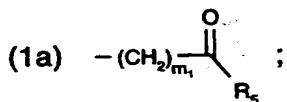
R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander Wasserstoff; OH; C₁-C₁₈-Alkoxy; -NH₂; -NH-R₄;

-N(R₄)₂; -OR₄,

R₄ C₁-C₅-Alkyl; Phenyl; Phenoxy; Anilino; Pyrrolo, worin Phenyl, Phenoxy, Anilino oder Pyrrolo nicht substituiert oder durch einen, zwei oder drei OH-Gruppen, Carboxy, -CO-NH₂, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiert sein können; eine Methyliden-campher-Gruppe; eine Gruppe der Formel -(CH=CH)_mC(=O)-OR₄; eine Gruppe der

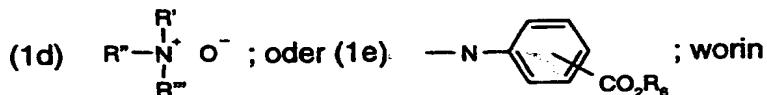
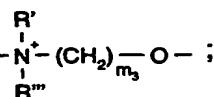
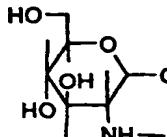
Formel oder die entsprechenden Alkalimetall-,

Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₁-C₄-Alkylammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₂-C₄-Alkanolammonium- Salze, oder deren C₁-C₃-Alkylester; oder einen Rest der Formel



R₅ Wasserstoff; nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy; Amino; Mono- oder Di-C₁-C₅-Alkylamino; M;

einen Rest der Formel (1b)



R', R'' und R''' unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl;

R₆ Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH₂)_{m2}-O-T₁;

M ein Metallkation;

- 3 -

T_1 Wasserstoff; oder C₁-C₈-Alkyl;

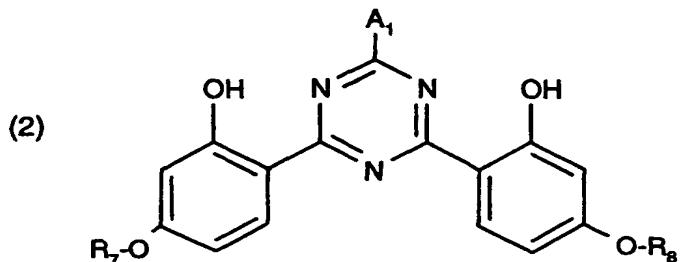
m 0 oder 1

m_2 1 bis 4; und

m_3 2 bis 14;

bedeuten.

Weitere bevorzugte, erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen der Formel

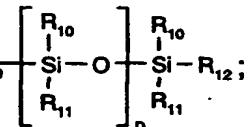


worin

R_7 und R_8 , unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl; C₂-C₁₈-Alkenyl; einen Rest der

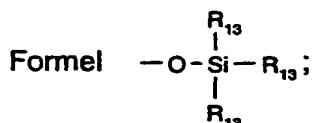
Formel $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{-OH})\text{-CH}_2\text{-O-}T_1$; oder

R_7 und R_8 einen Rest der Formel (2a)



R_9 die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylenrest oder einen Rest der Formel $-\text{C}_{m_1}\text{H}_{2m_1}\text{-O-}$;

R_{10} , R_{11} und R_{12} , unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy oder einen Rest der



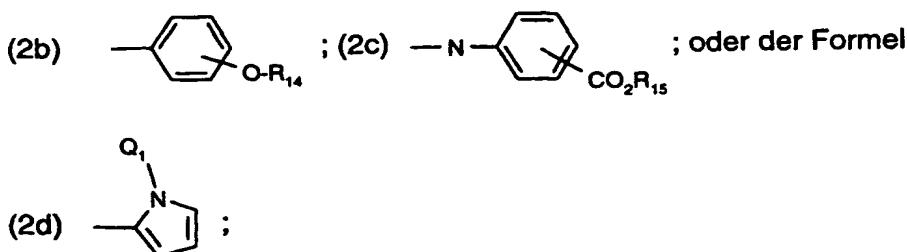
R_{13} C₁-C₅-Alkyl;

m_1 1 bis 4;

p_1 0 bis 5;

A_1 einen Rest der Formel

- 4 -



R₁₄ Wasserstoff; C₁-C₁₀-Alkyl, -(CH₂CHR₁₆-O)_{n₁}-R₁₅; oder einen Rest der Formel

-CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

R₁₅ Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH₂)_{m₂}-O-(CH₂)_{m₃}-T₁;

R₁₆ Wasserstoff; oder Methyl;

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₈alkyl;

Q₁ C₁-C₁₈-Alkyl;

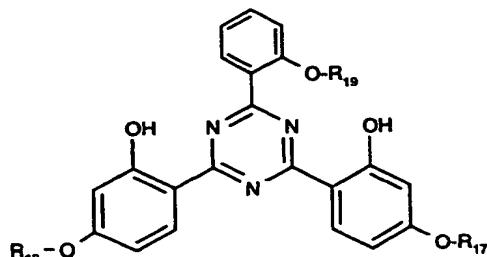
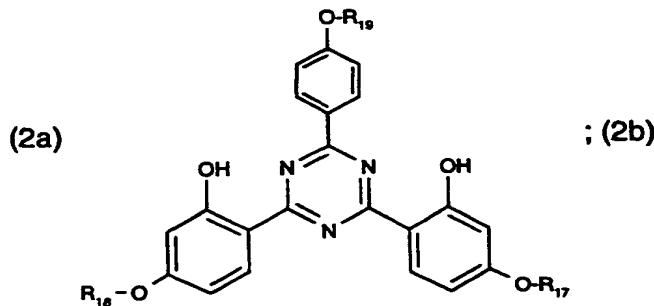
M ein Metallkation;

m₂ und **m₃** unabhängig voneinander 1 bis 4; und

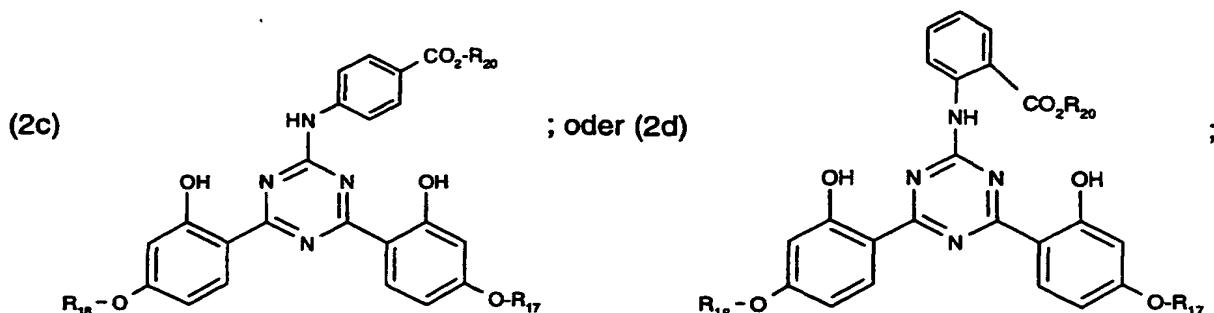
n₁ 1 bis 16;

bedeuten.

Ganz besonders bevorzugte Triazinderivate der Formel (2) entsprechen den Formeln



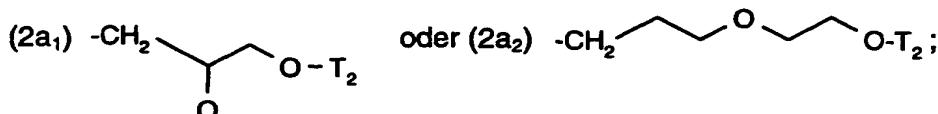
- 5 -



worin

R₁₇ und **R₁₈**, unabhängig voneinander, C₃-C₁₈-Alkyl; oder -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

R₁₉ C₁-C₁₀-Alkyl oder einen Rest der Formel



R₂₀ Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; -NH-C₁-C₅-Alkyl; vorzugsweise -NH-tert.alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH₂)_m-O-T₂;

T₁ und **T₂** unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl; und

m 1 bis 4;

bedeuten.

Von ganz besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (2a) und (2b), worin

R₁₇ und **R₁₈**, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl; oder -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

R₁₉ C₁-C₁₀-Alkyl;

und Verbindungen der Formel (2c) und (2d), worin

R₁₇ und **R₁₈**, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl oder -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁; und

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

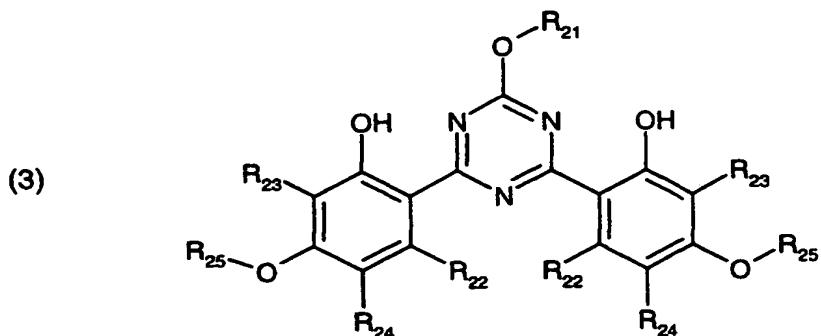
bedeuten.

Im Vordergrund des Interesses stehen Triazinverbindungen der Formel (2a) - (2d), worin

R₁₇ und **R₁₈** dieselbe Bedeutung haben.

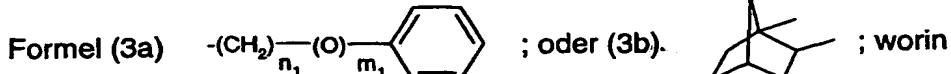
Weitere interessante erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen entsprechen der Formel

- 6 -



worin

R_{21} C₁-C₃₀-Alkyl; C₂-C₃₀-Alkenyl; nicht substituiertes oder durch C₁-C₅Alkyl mono- oder polysubstituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₅-Alkoxy-C₁-C₁₂-Alkyl; Amino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Monoalkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Dialkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; einen Rest der



R_{22} , R_{23} und R_{24} , unabhängig voneinander, Wasserstoff, -OH; C₁-C₃₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl,

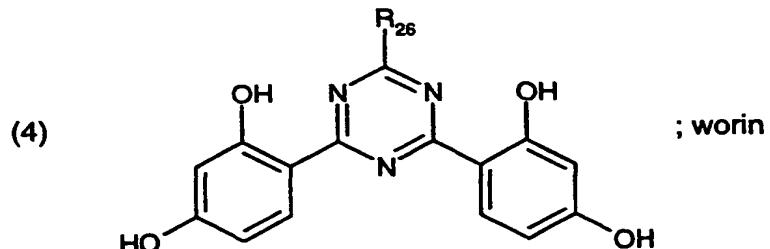
R_{25} Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

m_1 0 oder 1; und

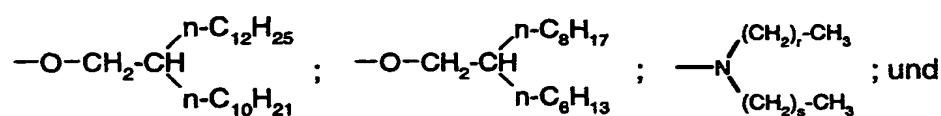
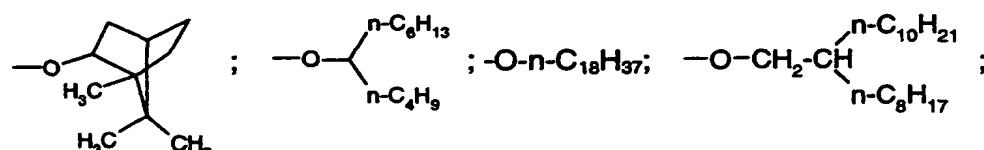
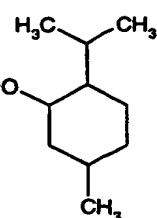
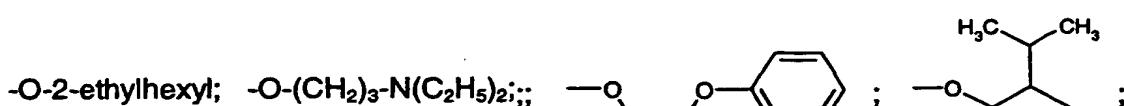
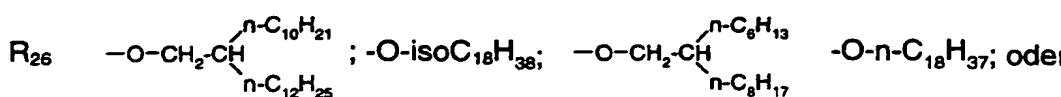
n_1 1 bis 5;

bedeuten.

Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel



- 7 -

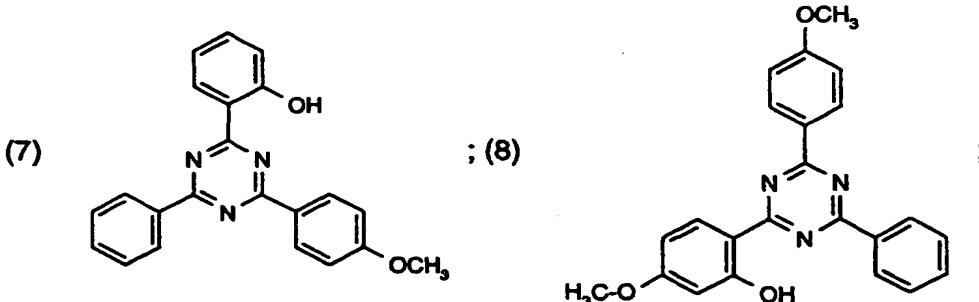
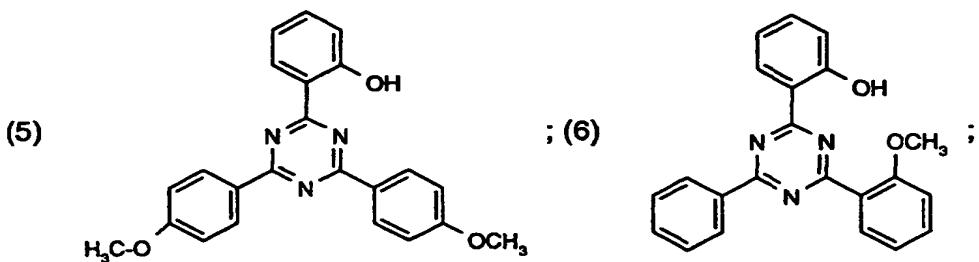


r und s unabhängig voneinander

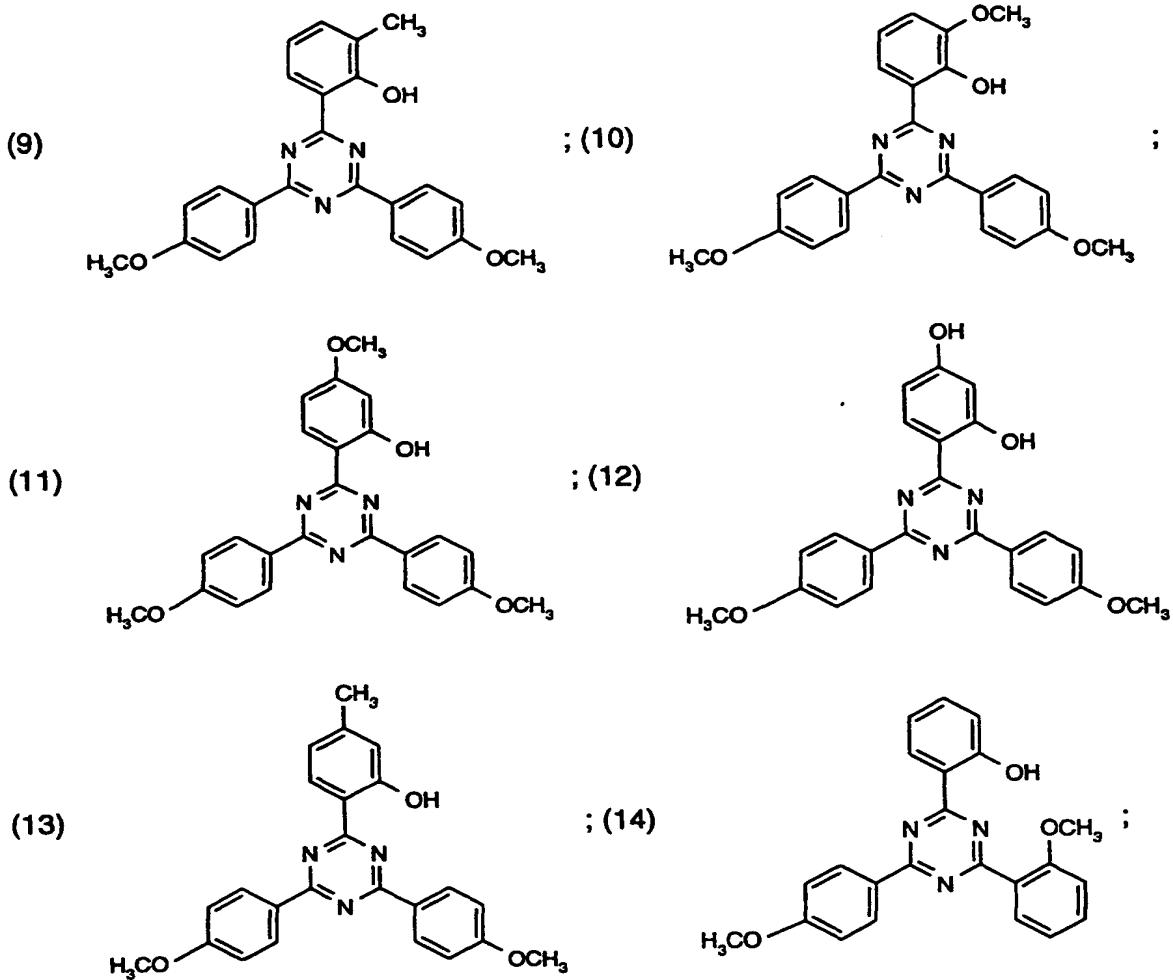
0 bis 20;

bedeuten.

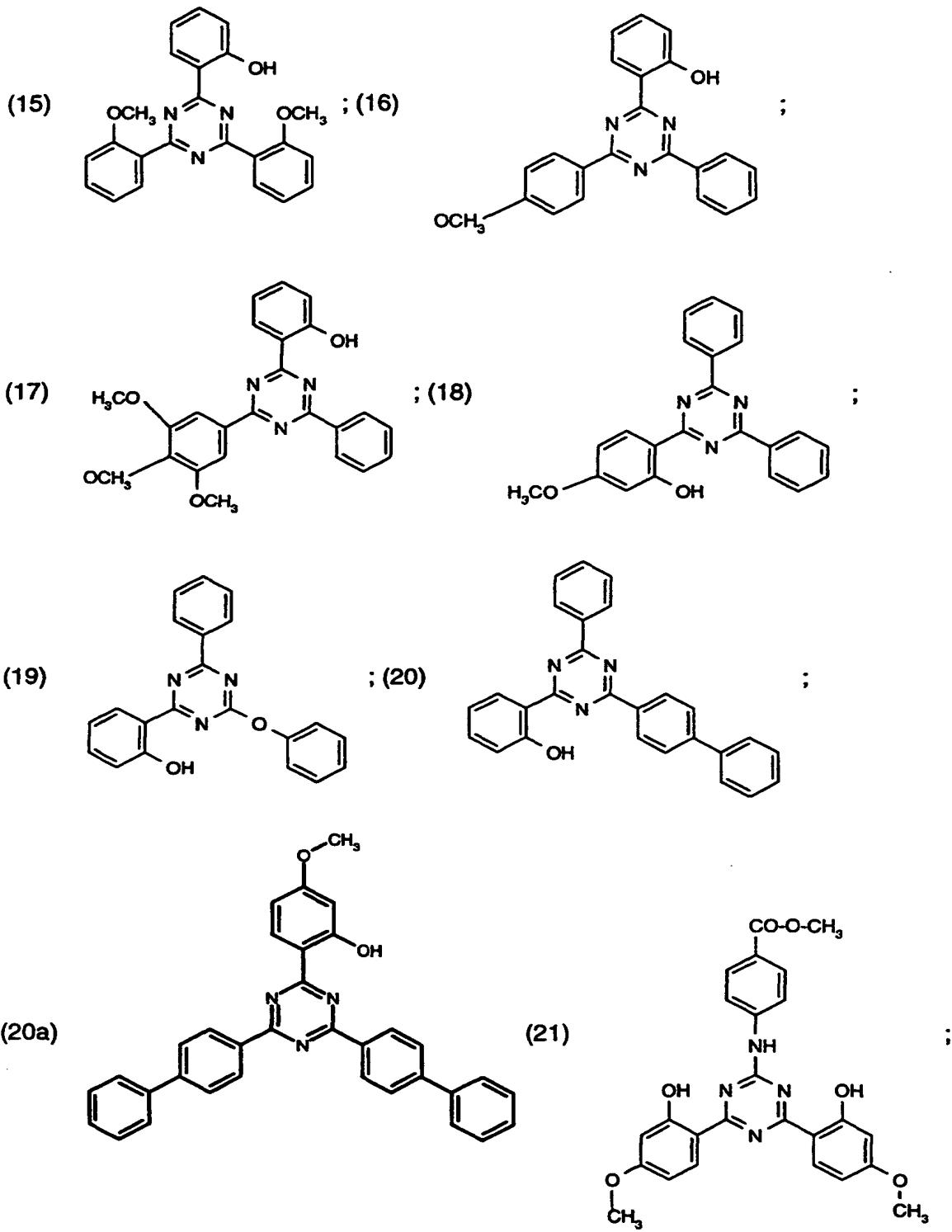
Beispielhafte, erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen den Formeln



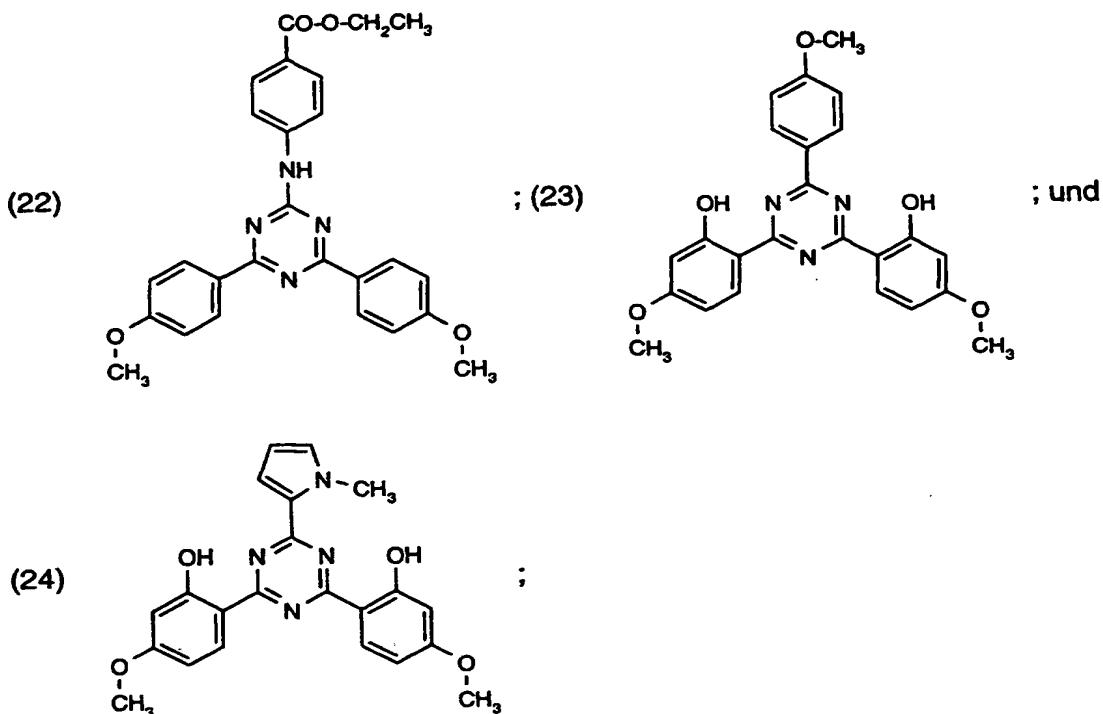
- 8 -



- 9 -

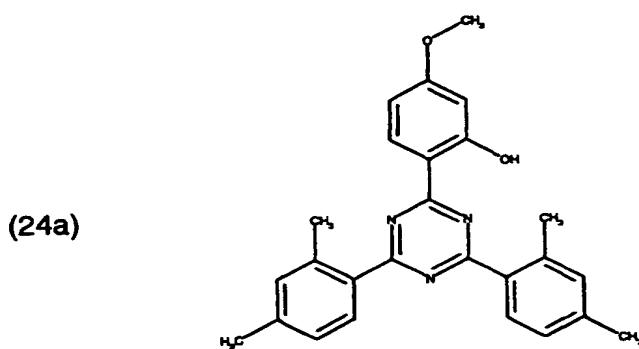


- 10 -



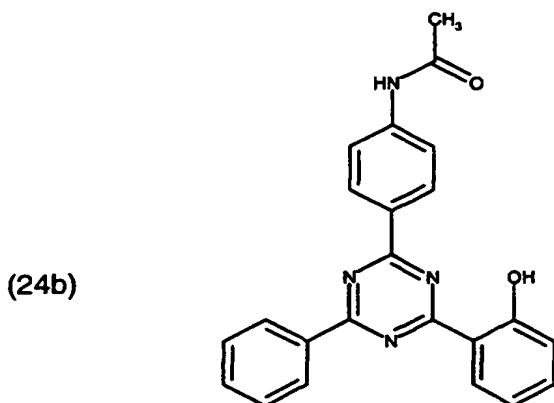
weiterhin 2,4,6-Tris(diisobutyl-4'-aminobenzalmalonat)-s-triazin und 2,4-Bis(diisobutyl-4-aminobenzalmalonat)-6-(4'-aminobenzylidenecampher)-s-triazin.

Ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen sind in der EP-A-6544469 beschrieben, wie z.B. die Verbindung der Formel

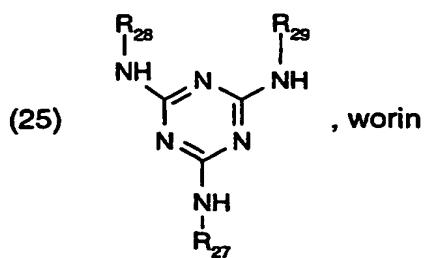


Besonders eignen sich erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen, die z.B. in der EP-A-0,818450 beschrieben sind, wie z.B. die Verbindung der Formel

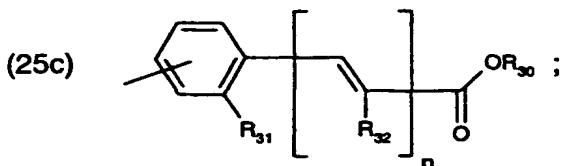
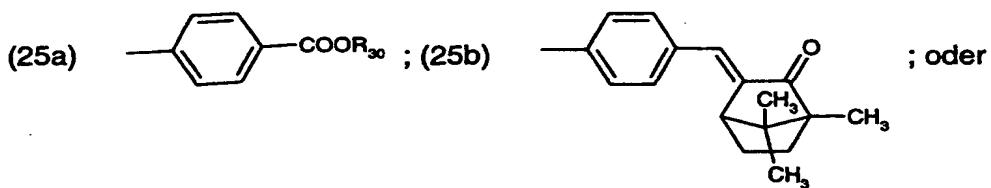
- 11 -



Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen der Formel



R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander einen Rest der Formel



- R₃₀ Wasserstoff; Alkali-Metall; eine Ammoniumgruppe -N(R₃₃)₄,
- R₃₃ Wasserstoff C₁-C₅-Alkyl; oder einen Polyoxyethylenrest, der 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten aufweist und die endständige OH-Gruppe mit einem C₁-C₅-Alkohol verthert s in kann;
- R₃₁ Wasserstoff; -OH; od r C₁-C₆-Alkoxy;

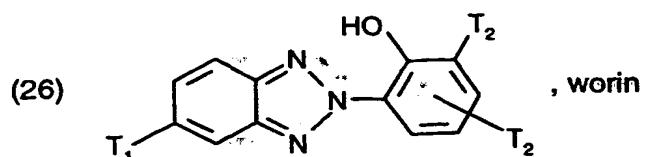
- 12 -

R_{32} Wasserstoff oder $-COOR_{30}$; und
 n 0 oder 1;
bedeuten.

Wenn R_{30} Alkalimetall bedeutet, ist dies insbesondere Kalium oder ganz besonders Natrium. $(R_{33})_4$ bedeutet insbesondere ein Mono-, Di- oder Tri-C₁-C₄-Alkylammoniumsalz, ein Mono-, Di- oder Tri-C₂-C₄-Alkanolammoniumsalz oder dessen C₁-C₃-Alkylester.

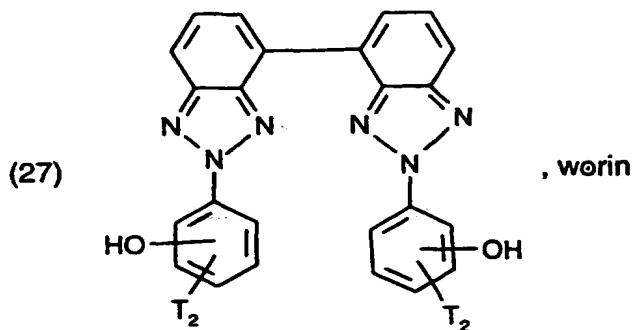
Wenn R_{33} eine C₁-C₃-Alkylgruppe bedeutet, ist dies insbesondere eine C₁-C₂-Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, und wenn R_{33} einen Polyoxyethylenrest bedeutet, enthält dieser insbesondere 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Benzotriazolverbindungen entsprechen der Formel



T_1 C₁-C₅-Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff; und
 T_2 C₁-C₅-Alkyl, vorzugsweise t-Butyl, oder phenylsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl, insbesondere α,α -Dimethylbenzyl;
bedeuten.

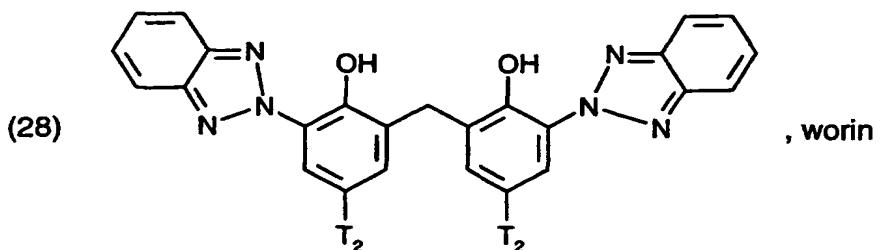
Eine weitere bevorzugte Klasse erfindungsgemäss einsetzbarer Benzotriazolverbindungen entspricht der Formel



T_2 die in Formel (26) angegebene Bedeutung hat.

- 13 -

Weitere, ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Benzotriazolverbindungen entsprechen der Formel



T_2 die in Formel (26) angegebene Bedeutung hat und vorzugsweise Methyl, t-Butyl oder iso-Octyl bedeutet.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare, Vinylgruppen enthaltende Amide entsprechen der Formel

(29) $R_{33}-(Y)_m-CO-C(R_{34})=C(R_{35})-N(R_{36})(R_{37})$, worin

R_{33} C_1-C_5 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, oder gegebenenfalls mit einer, zwei oder drei der Reste OH, C_1-C_5 -Alkyl, C_1-C_5 -Alkoxy oder $CO-OR_{33}$ substituiertes Phenyl;

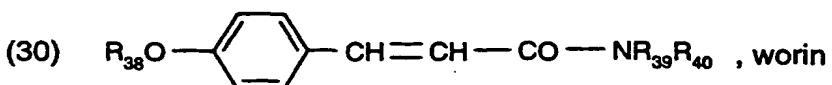
R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander C_1-C_5 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; oder Wasserstoff;

Y -NH oder -O-; bedeuten, und

m die oben angegebene Bedeutung hat

Bevorzugte Verbindungen der Formel (29) sind 4-Methyl-3-penten-2-on, Ethyl-3-methylamino-2-butenoat, 3-Methylamino-1-phenyl-2-buten-1-on und 3-Methylamino-1-phenyl-2-buten-1-on.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Zimtsäureamide entsprechen der Formel



R_{38} Wasserstoff oder C_1-C_5 -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy;

R_{39} Wasserstoff oder C_1-C_5 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; und

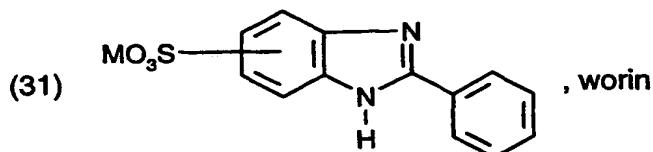
- 14 -

R₄₀ -(CONH)_m-Phenyl, worin m die oben angegebene Bedeutung hat und die Phenylgruppe gegebenenfalls durch einen, zwei oder drei der Reste OH, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder CO-OR₃₀ substituiert ist.

Vorzugsweise ist R₄₀ Phenyl, 4-Methoxyphenyl oder die Phenylaminocarbonyl-Gruppe.

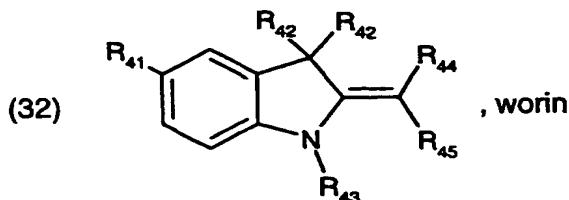
Weitere bevorzugte Zimtsäurederivate sind 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat oder -isoamylat oder u.a. die in den US-A-5 601 811 und WO 97/00851 offenbarten Zimtsäurederivate.

Bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare sulfonierte Benzimidazole entsprechen der Formel



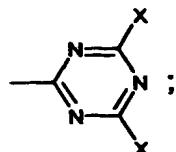
M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium, ein Erdalkalimetall, wie z.B. Magnesium oder Calcium, oder Zink; bedeutet.

Bevorzugte erfindungsgemäß verwendbare Fischer-Base-Aldehyde entsprechen der Formel



R₄₁ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder Halogen;
R₄₂ C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; oder C₆-C₁₀-Aryl;

R₄₃ C₁-C₁₈-Alkyl oder in Rest der Formel (32a)



- 15 -

R₄₄ Wasserstoff; oder ein Rest der Formel $\text{---C}=\text{O}$;

R₄₅ $\left[\begin{array}{c} \text{R}_{47} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \right]_n$; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder einen Rest der Formel

(32b) $\text{---CH}=\text{C---C}\equiv\text{N}$;
 $\text{O}=\text{C---O---R}_{49}$

R₄₆ und R₄₇ unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

R₄₈ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C₁-C₃-Alkyl;

R₄₉ C₁-C₁₈-Alkyl;

X Hal; ein Rest der Formel (32c) $\text{---NH---} \begin{array}{c} \text{CO---NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{---}$;

oder(32d) $\text{---} \begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \text{---}$; und

n 0; oder 1;

bedeuten.

Weitere bevorzugt einsetzbare Verbindungen entsprechen der Formel

(33) $\text{ZO}_3\text{S---} \begin{array}{c} \text{R}_{55} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{R}_{54} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_m \\ | \\ \text{C}_n \\ | \\ \text{R}_{53} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{R}_{54} \\ | \\ \text{R}_{53} \\ | \\ \text{R}_{54} \end{array} \text{---} \text{N---} \begin{array}{c} \text{R}_{52} \\ | \\ \text{R}_{50} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{R}_{51} \\ | \\ \text{X}_1 \\ | \\ \text{Y}_1 \end{array}$, worin

R₅₀, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl;

- 16 -

R_{55} Wasserstoff; $C_1\text{-}C_8$ -Alkyl; $C_5\text{-}C_{10}$ -Cycloalkyl; Hydroxy; $C_1\text{-}C_8$ -Alkoxy; COOR_{56} ; oder
 $\text{CONR}_{57}\text{R}_{58}$;

R_{56} , R_{57} und R_{58} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl;

X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, $-\text{CN}$; CO_2R_{59} ; $\text{CONR}_{59}\text{R}_{60}$; oder COR_{59} ;

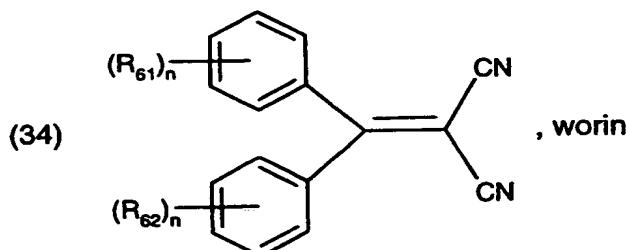
wobei die Reste X und Y zusätzlich einen $C_1\text{-}C_8$ -Alkylrest, ein $C_5\text{-}C_{10}$ -Alkylrest, insbesondere Phenyl, oder einen Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen sein kann, wobei ferner X und Y oder

R_{50} zusammen mit einem der Reste X und Y den Rest zur Vervollständigung eines 5 bis 7-gliedrigen Ringes bedeuten kann, der bis zu 3 Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und/oder Stickstoff, enthalten kann, wobei die Ringatome insbesondere mit exocyclisch doppelt gebundenem Sauerstoff (Ketosauerstoff) und/oder $C_1\text{-}C_8$ -Alkyl- und/oder $C_5\text{-}C_{10}$ -Cycloalkylresten) substituiert sein können und/oder C=C-Doppelbindungen enthalten können;

Z Wasserstoff; Ammonium; Alkalimetallion; insbesondere Lithium, Natrium Kalium, 1/2-Equivalente Erdalkalimetallion, vorzugsweise Calcium, Magnesium oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppe eingesetzte organische Stickstoffbase,

R_{59} und R_{60} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1\text{-}C_8$ -Alkyl oder $C_5\text{-}C_{10}$ -Cycloalkyl; und n und m unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

Bevorzugte erfindungsgemäß einsetzbare Diphenylmalonsäurenitrile entsprechen der Formel



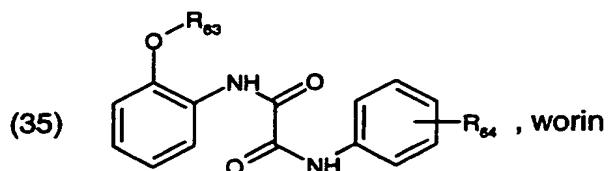
R_{61} und R_{62} unabhängig voneinander $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl; oder $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkoxy; und

$n = 0\text{-}3$;

bedeuten.

- 17 -

Weitere erfindungsgemäss verwendbare organische UV-Filter entsprechen der Formel



R₆₃ und R₆₄ unabhängig voneinander C₁-C₅-Alkyl, insbesondere Ethyl; bedeuten.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare chemische Verbindungsklassen von UV-Filtern:

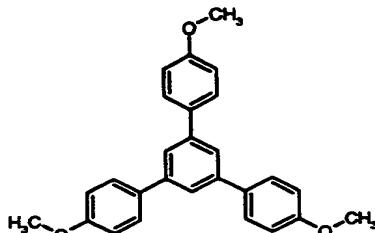
- p-Aminobenzoësäurederivate (PABA), insbesondere 2-Ethylhexyl-4-dimethylamino-benzoat;
- Salicylsäurederivate, insbesondere 2-Ethylhexylsalicylate; Homosalate; und Isopropyl-salicylate;
- Benzophenonderivate, insbesondere Benzophenon-2, -3, und -4;
- Dibenzoylmethanderivate, insbesondere 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion oder Butylmethoxydibenzoylmethan;
- Diphenylacrylate, insbesondere 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat;
- 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und 3-Imidazol-4-yl-acrylat;
- Benzofuranderivate, insbesondere die in den EP-A-582,189, US-A-5,338,539, und US-A-5-518,713 veröffentlichten p-Aminophenylbenzofuranderivate;
- Campherderivate, insbesondere 3-(4'-Methyl)benzylidenebornan-2-on, 3-Benzyliden-bornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-ylidenemethyl]benzyl]acrylamidpolymer, 3-(4'-Trimethylammonium)benzylidenbornan-2-on-methylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylenedimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und deren Salze, 3-(4'-sulfo)Benzylidenbornan-2-on und deren Salze; sowie
- Menthyl-o-aminobenzoat.

Vorzugsweise werden folgende Mischungen organisch r UV-Filt r verwendet:

- Mischungen aus Methylen Bis-benzotriazolytetramethylbutylphenol und Octyltriazon;
- Mischungen aus Octyltriazon und M thylene Bis-benzotriazolytetramethylbutylphenol;

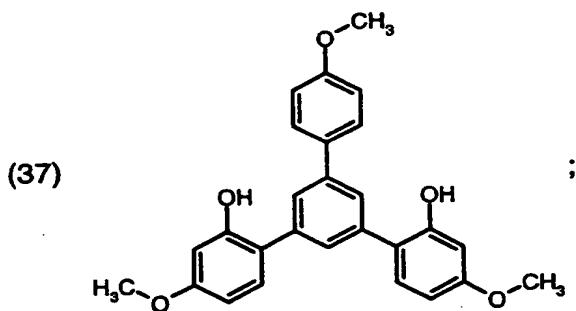
- 18 -

- Mischungen aus 2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-
(1,3,5)-triazin und Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol;
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und
Diocytbutamidotriazon;
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und Octyl-2,2'-
Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
- Mischungen aus Octyltriazon und Trisresorcinyltriazin;
- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,



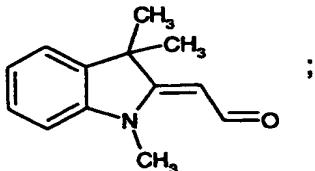
Octyltriazon und der Verbindung der Formel (36)

- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
Octyltriazon und der Verbindung der Formel



- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon und

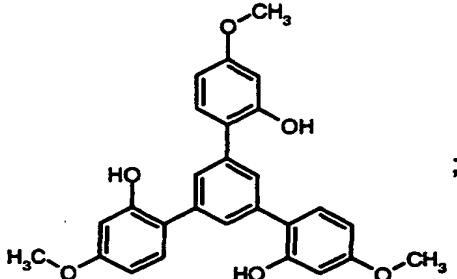
der Verbindung der Formel (38)



- 19 -

- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und der

Verbindung der Formel (39)



- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Diocetylbutamidotriazon und der Verbindung der Formel (37).

In den oben definierten Resten sind C₁-C₁₈-Alkyl geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

C₁-C₁₈-Alkoxyreste sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methoxy, Etoxy, n-Propoxy, Isoproxy, n-Butoxy, sek. Butoxy, tert. Butoxy, Amoxy, Isoamyoxy oder tert. Amyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy oder Octadecyloxy.

C₂-C₁₈-Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutetyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren Mischungen mikronisierter organischer UV-Filter kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Einerseits können mindestens zwei der oben erwähnten organischen UV-Filter als Einzelsubstanzen beim Herstellungsprozess der Mikropartikel (Mikronisierung) gemischt werden.

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit best ht darin, dass di b reits mikronisi rt n Einzelsubstanzen d r UV-Filter innig miteinander gemischt w rd n.

- 20 -

Eine dritte Möglichkeit der Herstellung besteht darin, dass man mindestens zwei der oben erwähnten UV-Filter zusammenschmilzt. Nach Abkühlen der Schmelze entsteht ein homogener Composite, der auf übliche Art und Weise mikronisiert wird.

Die homogenen Composites aus mindestens zwei organischen UV-Filtern bilden einen weiteren Erfindungsgegenstand.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Einschmelzen von einem oder mehreren anorganischen Mikropigmenten in einen oder mehrere organische UV-Filter erhältlich sind.

Beispielhafte Mikropigmente sind z.B. TiO₂, ZnO, Eisenoxide oder andere anorganische Oxide, Glimmer (Mica) oder andere geeignete anorganische Mineralien, ferner auch Ti-, Erdalkali- oder Zinksalze von organischen Säuren.

Dadurch können gleichzeitig die unerwünschten photokatalytischen Eigenschaften einiger dieser anorganischen Mikropigmente (TiO₂, ZnO) unterdrückt werden und ihre positiven Eigenschaften zusätzlich voll genutzt werden.

Vorteilhafterweise werden die oben genannten anorganischen UV-Filter in Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol eingeschmolzen. Der so entstandene Composite wird anschliessend auf übliche Weise mikronisiert.

Einen weitereen Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Schmelzen von mindestens zwei elektrisch neutralen organischer UV-Filten mit kationisch oder anionisch geladenen Verbindungen erhältlich sind.

Dazu werden kationisch oder anionisch geladene Verbindungen mit den entsprechenden organischen, elektrisch neutralen UV-Filten geschmolzen und anschliessend abgekühlt. Durch dieses Verfahren lassen sich im anschliessenden Mikronisierungsschritt organische UV-Filterpigmente mit einer Permanentausrüstung aus einer positivenbzw. negativen Ladung herstellen. Eine solch Ausrüstung verhindert wirkungsvoll die Aggregation der mikronisierten Teilchen in den Sonnenschutzpräparaten, die bei einem Teilchendurch-

- 21 -

messer von < 1µm auftreten kann. Eine sonst übliche "Coatung" dieser Teilchen mit abstossender Wirkung wird dann zum Teil überflüssig.

Als kationisch oder anionisch geladene Verbindungen können UV-Filter oder auch andere Verbindungen verwendet werden, die eine oder mehrere kationische oder anionische Gruppierungen aufweisen, wie z.B.

- N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)-anilinmethysulfat;
- Campherbenzalkoniummethosulfat;
- Fettamine;
- Betaine, wie z.B. Cocoamidopropylbetaein;
- Quats, wie z.B. Ricinolamidopropyltrimodiummethosulphat, Quarternium 18 , oder Cetyltrimethylammoniumbromid;
- Behensäure und andere organische Säuren, wie z.B. Isostearinsäure, Zitronensäuremonoglycerid oder Natriummethylcocoyltaurat;
- Phospholipide, wie z.B. Phosphatidylcholin, Phosphatidylserin oder Alkylaminoxid;
- Ceramide und Pseudoceramide und Phytosterole.

Die letztgenannten Verbindungen verleihen den mikronisierten UV-Filtern eine oleophobe Ausrüstung.

Der Anteil der kationischen oder anionischen Verbindungen im Composite liegt zwischen 0,001 und 5, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des oder der UV-Filter.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Schmelzen von mindestens einem schwerlöslichen oder unlöslichen organischen UV-Filtern mit Antioxidantien erhältlich sind.

Dazu werden der/die schwerlösliche(n) oder unlösliche(n) organische(n) UV-Filter mit Antioxidantien zusammengeschmolzen, abgekühlt und anschliessend auf übliche Weise mikronisiert.

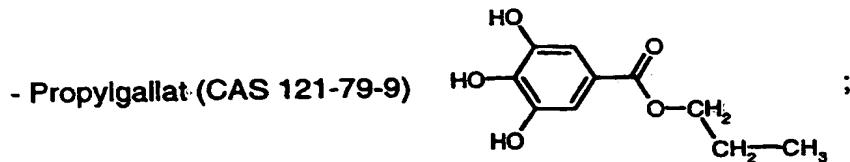
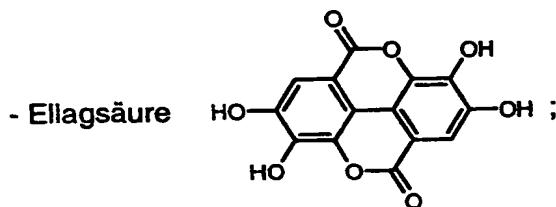
Als erfindungsgemäss verwendbare Antioxidantien kommen alle organischen Substanzen mit Scaveng r-Eigenschaft n in Betracht, die sich zusammen mit organischen UV-Filtern schmelzen lassen. Man erhält neuartige Mikropigmente, die gleichzeitig UV-Schutz und antioxidative Wirkung auf ihrer Oberfläche bieten. Diese Eigenschaft ist beim kosmetischen Sonnenschutz erwünscht, da unter UV- und Lichteinfluss sowohl in Formulierungen als auch auf der Haut schädliche Radikale gebildet werden können. Diese können z.B. zur sogenannten Mallorca-Akne oder zu vorzeitiger Hautalterung führen. Durch Ausrüstung der mikronisierten UV-Filter mit Antioxidantien wird neben dem Schutz vor UV-Schäden gleichzeitig ein Schutz gegen den photochemischen Abbau von Bestandteilen in der Sonnenschutzformulierung erreicht.

Der Anteil der Antioxidantien im Composite liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des/der UV-Filter.

Besonders vorteilhaft ist ein Anteil von Antioxidantien in Mikropigmenten, wenn diese neben organischen UV-Filtern die oben erwähnten photokatalytisch aktiven anorganischen Mikropigmente, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid (auch gecoatet) oder andere geeignete anorganischen Oxide, wie z.B. Eisenoxid enthalten.

Als beispielhafte Antioxidantien seien die folgenden Verbindungen aufgeführt:

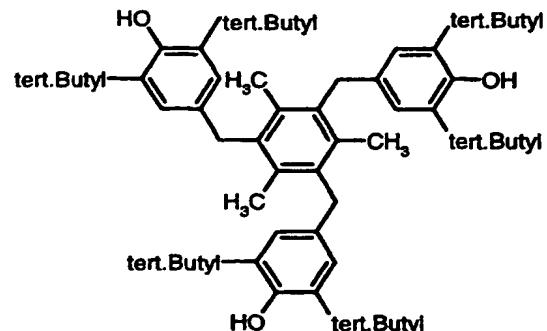
- Tocopherole, wie z.B. α -Tocopherol (CAS 59-02-9), Tocopherylacetat, Vitamin E Succinat,



-N butyliertes Hydroxytoluol (BHT; CAS 128-37-0);

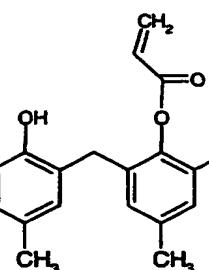
- 23 -

- butyliertes Hydroxyanisol (BHA);
- 2,4,6-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitylen (CAS 1709-70-2)

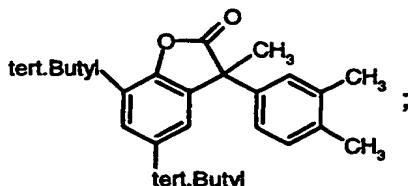


- Tetrakis-[methylen-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan (CAS 6683-19-8);

- Verbindung der Formel



- Verbindung der Formel



- Vanillin;
- Ubichinon;
- Ferulasäure und -Derivate;
- Rutinsäure und -Derivate;
- Urocaninsäure und -Derivate; und
- Propolis.

Vorzugsweise werden folgende Mischungen aus Antioxidantien und organischen UV-Filtern

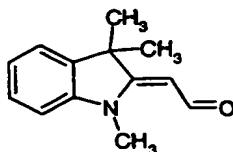
verwendet:

- Mischung n aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon, Titandioxid und Tocopherol,

- 24 -

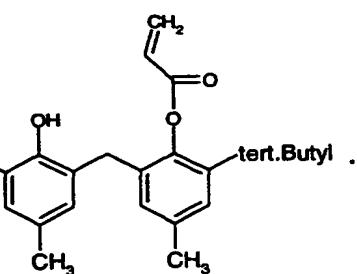
- Mischung n aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol, Octyltriazon, Trisresorcinyltriazin und Vitamin E
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon ,

Verbindung der Formel (103)



("Fischeraldehyd") und Verbindung

der Formel



Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Einschmelzen von schmelzbaren kosmetischen, pflanzlichen und pharmazeutischen Wirkstoffen in organische UV-Filter erhältlich sind.

Generell können mikronisierte UV-Filter als Träger von hochaktiven Stoffen, insbesondere kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirksubstanzen genutzt werden. Der Vorteil derartiger Composites liegt in der Möglichkeit, den bzw. die aktiven Stoffe aus dem Festkörper freizusetzen (slow release). Eine langsame Freisetzung garantiert über die gesamte Nutzungsdauer der UV-Pigmente auch die gleichmässige Wirksamkeit von hochaktiven Wirkstoffen, wie z.B. Entzündungshemmern, Pflegewirkstoffen oder Spurenelementen, wie z.B. Zn²⁺ oder Mg²⁺.

Als beispielhaft einsetzbare Wirkstoffe seien erwähnt:

- Wirkstoffe zur antimikrobiellen Ausrüstung und gleichzeitigen antiinflammatorischen Wirkung, wie z.B. Triclosan oder Diclosan;
- entzündungshemmende Wirkstoffe, wie z.B. Farnesol, Panthenol oder Avocadoöl;
- Wirkstoffe mit Deo- bzw. Antiperspirantwirkung, wie z.B. Zn-Ricinoleate und Alkylcitrate,
- Undecylensäur und deren Derivate (z.B. Diethanolamide)

- 25 -

- Zinkundecylat;
- Pyrithione, wie z.B. Natriumpyrithion;
- eingeschmolzene Riechstoffe oder Riechstoffgemische, wie z.B. Menthol, Geraniol usw., die diesen Mikropigmenten und den Formulierungen, die diese enthalten, einen permanenten und gleichintensiven Geruch verleihen.

Zur Herstellung der Mikropigmentgemische können alle bekannten Verfahren, die für die Herstellung von Mikropartikeln geeignet sind, genutzt werden, wie z.B.:

- Nassmahlung mit einem hartem Mahlkörper wie z.B. Zirkoniumsilikat und einem Schutztensid oder einem Schutzpolymeren in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- Sprührocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. wässrige oder organische Lösungsmittel enthaltende Suspensionen oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol, N.Methylpyrrolidon u.a..
- Durch Entspannung von superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO₂) nach dem RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), in denen der oder die UV-Filter gelöst ist/sind oder Entspannung von flüssigem Kohlendioxid gemeinsam mit einer Lösung eines oder mehrerer UV-Filter in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Flüssigkeiten (GASR-Prozeß = Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA-Prozess = Precipitation with Compressed Antisolvents).

Als Mahlapparate zur Herstellung der erfindungsgemäßen mikronisierten organischen UV-Absorber können z.B. eine Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeits-Rührmühle verwendet werden. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Mahlhilfe, wie z.B. einem alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymer, einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Ceteareth-25 oder insbesondere einem Phospholipid.

Die so erhaltenen Mikropigmente bzw. Gemische aus Mikropigmenten haben gewöhnlich eine mittlere Partikelgröße von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 nm.

Auf Grund ihrer Lipophilität lassen sie sich alleine oder zusammen mit anderen löslichen organischen UV-Absorbern nach bekannten Methoden gut in öl- und fetthaltige kosmetische Formulierungen, wie z.B. Öle, O/W- oder W/O-Emulsionen, Fettstifte oder Gele einarbeiten.

Überraschend erhält man Formulierungen mit gleicher oder verbesserter Schutzwirkung bei Verwendung von weniger oder gar keinen löslichen UV-AbsorberN.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet ein kosmetische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus Mikropigmenten, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Erfindungsgemäße kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten;
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;
- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpräparate, Wimperntusche, Eyeliner, Augencremes oder Eye-Fix-Cremes; Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;
- Intimpflegemittel, wie z.B. Intim-Waschlotionen oder Intimsprays;
- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscremes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;
- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;

- 27 -

- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hautaufhellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deo gele, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernuspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- Mittel zur Zahn-, Zahnersatz- und Mundpflege, wie z.B. Zahncremes, Gel-Zahncremes, Zahnpulver, Mundwasserkonzentrate, Anti-Plaque-Mundspülungen, Prothesenreiniger oder Prothesenhaftmittel;
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Shampooos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume, Haarsprays, Blondiermittel, wie z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Shampooos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Endformulierungen können in den verschiedensten Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

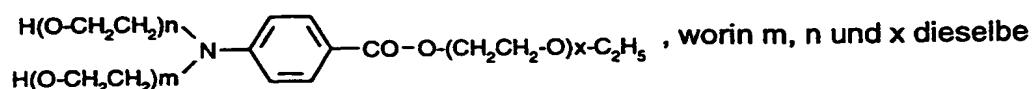
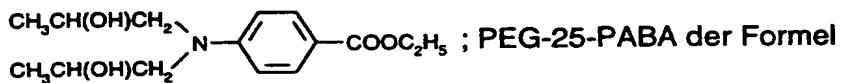
- in Form von flüssige Zubereitungen als ein-phasige W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikromulsionen

- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Vorteilhaft können die erfindungsgemässen kosmetischen Formulierungen weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren. Die Gesamtmenge der Filtersubstanzen sind dabei 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

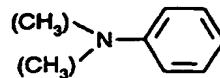
Insbesondere kommen als zusätzliche UVB-Filter öllösliche, nicht mikronisierte Verbindungen in Betracht, wie z.B. organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoësäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silizium-organsche Reste, Zimtsäurederivate, Campherederivate, Trianilino-s-Triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthraniilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO₂, Zinkoxid oder Mica.

- Beispielhafte Verbindungen für p-Aminobenzoësäurederivate:
4-Aminobenzoësäure (PABA); Ethyldihydroxypropyl-PABA der Formel



Bedeutung haben und je höchstens 25 bedeuten;

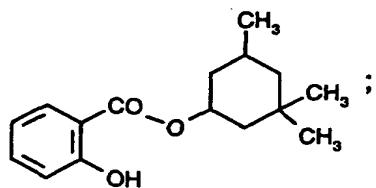
- 29 -

Octyldimethyl PABA d r Formel  ; oder

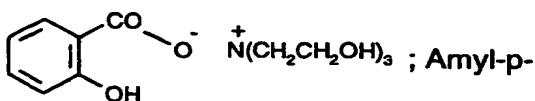
Glycylaminobenzoat der Formel  .

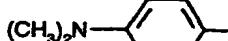
- Beispielhafte Verbindungen für Salicylsäurederivate:

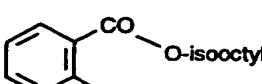
Homomenthylsalicylat der Formel

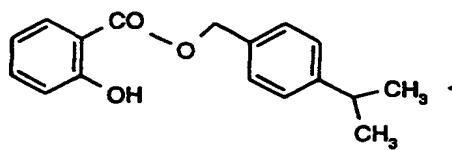


Triethanolaminsalicylat der Formel



dimethylaminobenzoat der Formel (10)  ; Octylsalicylat

der Formel  ; oder 4-Isopropylbenzylsalicylat der Formel



- Beispielhafte Verbindungen für Benzophenonderivate:

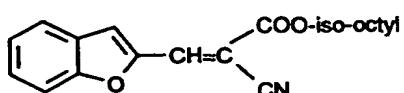
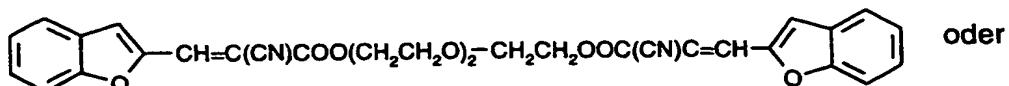
Benzophenon-3-(2-hydroxy-4-methoxybenzophenon), Benzophenon-4-(2-hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure) oder Benzophenon-8-(2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenon).

- Beispielhaft Verbindung n für Dibenzoylmethanderivate:

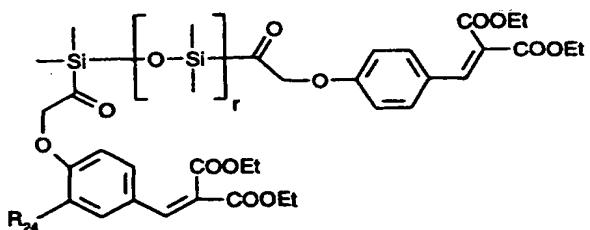
Butylmethoxydibenzoylmethan-[1-(4-tetrahydrobutyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion].

- 30 -

- Beispielhafte Verbindungen für Diphenylacrylatderivate:
Octocrylen-(2-ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat) oder etocrylen-(ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat).
- Beispielhafte Verbindungen für Benzofuranderivate:
3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat, 2-(2-Benzofuranyl)-5-tert.-butylbenzoxazol oder 2-(p-Aminophenyl)benzofuran und insbesondere die Verbindung der Formel

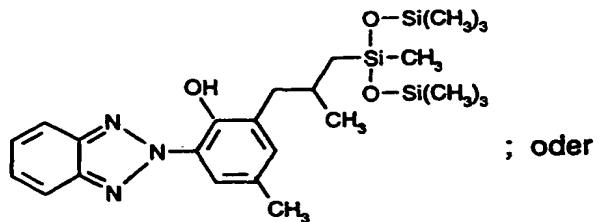


- Beispielhafte Verbindungen für polymere UV-Absorber, die eine oder mehrere silizium-organische Reste enthalten:
Benzylidenmalonatderivat, insbesondere die Verbindung der Formel

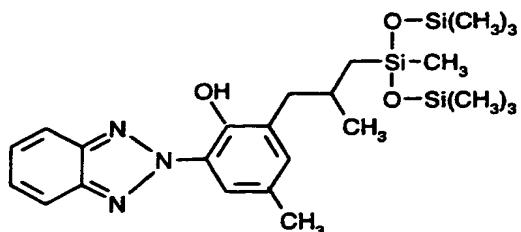


worin

R_{24} Wasserstoff oder Methoxy und
 r ungefähr 7; die Verbindung der Formel



- 31 -



- Beispielhafte Verbindungen für Zimtsäureester:
Octylmethoxycinnamat (4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Diethanolamin-methoxycinnamat (Diethanolaminsalz der 4-Methoxyzimtsäure), Isoamyl-p-methoxy-cinnamat (4-Ethoxyzimtsäure-2-isoamylester), 2,5-Diisopropylmethylicinnamat oder ein Zimtsäureamidoderivat.
- Beispielhafte Verbindungen für Campherderivate:
4-Methyl-benzylidencampher [3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on], 3-Benzyliden-campher (3-Benzyliden-bornan-2-on), Polyacrylamidomethylbenzylidencampher {N-[2(und 4)-2-oxyborn-3-yliden-methyl]benzyl]acrylamidpolymer}, Trimonium-benzylidencamphersulfat-[3-(4'-trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on-methylsulfat], Terephthalidencampher-Sulfonsäure {3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure} oder deren Salze, oder Benzylidencampher-Sulfonsäure [3-(4'-sulfo)benzylidenbornan-2-on] oder deren Salze.
- Beispielhafte Verbindungen für Trianilino-s-triazinderivate:
Octyltriazin-[2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin, sowie die in der US-A-5,332,568, US-A-5,252,323, WO 93/17002 und WO 97/03642 und EP-A-0,517,104 beschriebenen Trianilino-s-triazinderivate.
- Beispielhafte Verbindungen für Benzotriazole:
2-(2-Hydroxy-5-methyl-phenyl)benzotriazol.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken. Die kosmetischen Wirksubstanzen sind vorrangig mit ihrer INCI-Bezeichnung (INCI = International Norm of Cosmetical Ingredients) angegeben.

Beispiel 1

50 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol und 50 Teile Octyl Triazone werden zusammen mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutzensid (Alkyl Polyglucoside) und Wasser in einer Perl-Mühle zu einem Misch-Mikropigment mit einem d_{50} von 190 nm vermahlen. Nach Abtrennen des Mahlkörpers kann die Suspension des Misch-Mikropigments zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet werden.

Beispiel 2:

32 Teile Octyl Triazone, 1 Teil Cetyltrimethylammoniumbromid und 66 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden homogen zusammengeschmolzen. Es wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und die erstarre Schmelze mechanisch (Schlagmühle) zerkleinert. Dieses so erhaltene Pulver wird in Wasser angeschlämmt, Decyl Glycoside zugefügt und zusammen mit einem Mahlhilfsmittel ('schwerer Sand') bis auf eine Teichengröße von d_{50} 200 nm Durchmesser mikronisiert. Nach Abtrennung des Mahlhilfsmittels erhält man eine wässrige Suspension des mikronisierten UV-Absorbercomposites. Diese Suspension wird mit Zitronensäure leicht sauer eingestellt und kann zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen verwendet werden.

Beispiel 3:

25 Teile 2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-(1,3,5)-triazine, 74 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol und 1 Teil Tetrakis-[methylene-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane werden homogen zusammengeschmolzen. Es wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und die erstarre Schmelze mechanisch (Schlagmühle) zerkleinert. Dieses so erhaltene Pulver wird in Wasser angeschlämmt, erst Decyl Glycisode - nach Mahlfortschritt Ceteareth-25 zugefügt und zusammen mit einem Mahlhilfsmittel ('schwerer Sand') bis auf eine Teichengröße von d_{50} 190 nm Durchmesser mikronisiert. Nach Abtrennung des Mahlhilfsmittels erhält man eine wässrige Suspension des mikronisierten UV-Absorbercomposites, die zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen verwendet werden kann.

- 33 -

Beispiel 4:

In 75 Teilen geschmolzenem Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden 25 Teile Dioctyl Butamido Triazole gelöst. Es wird rasch abgekühlt, das Gemisch mechanisch zu feinem Pulver zerkleinert und danach mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutztensid (Phospholipid) und Wasser zu einem Mikropigment mit einem d_{50} 300 nm vermahlen. Die vom Mahlkörper abgetrennte Suspension des Mikropigmentes wird zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet.

Beispiel 5:

In 70 Teilen geschmolzenes Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden mit 24 Teilen Octyl Triazole, 5 Teilen Titanium Dioxide und einem Teil Tocopherol vermischt. Es wird rasch abgekühlt, das Gemisch mechanisch zu feinem Pulver zerkleinert und danach mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutztensid (Alkyl Polyglucosid) und Wasser zu einem Mikropigment vermahlen. Die vom Mahlkörper abgetrennte Suspension des Mikropigmentes wird zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet.

In den folgenden Beispielen 6 bis 11 werden analog zu den Beispielen 1 und 2 Suspensionen von Mikrocomposites folgender Zusammensetzungen hergestellt:

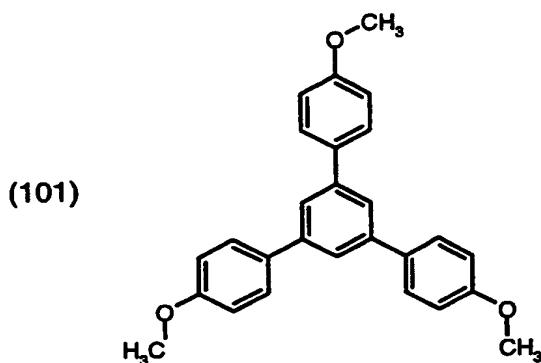
Beispiel 6:

60 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
20 Teile Octyl triazole, 19 Teile Tris Resorcinyl Triazin und 1 Teil Vitamin E, eingestellt auf pH 6,5 mit Zitronensäure.

- 34 -

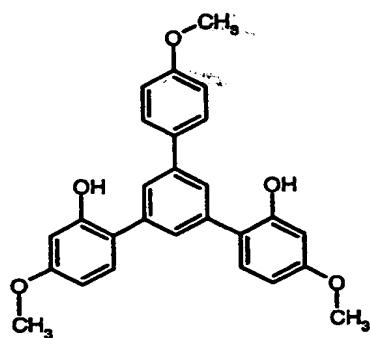
Beispiel 7:

60 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
20 Teile Octyl Triazole und 20 Teile der Verbindung der Formel



Beispiel 8:

59 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
20 Teile Octyl Triazole,
20 Teile der Verbindung der Formel (102)



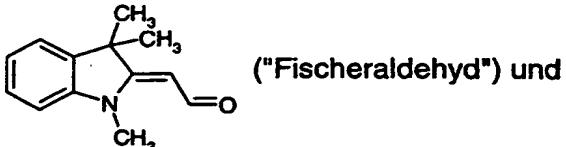
und eingestellt auf pH 6,5 mit Zitronensäure.

- 35 -

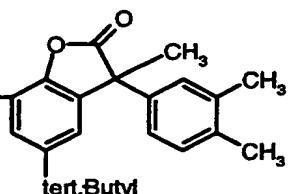
Beispiel 9:

75 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
10 Teile Octyl Triazole (Mahlung bei pH < 5, eingestellt mit Zitronensäure),

14 Teile der Verbindung der Formel (103)



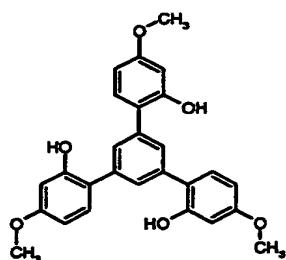
1 Teil der Verbindung der Formel tert.Butyl-



Beispiel 10:

80 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol, und

20 Teile der Verbindung der Formel (104)



Beispiel 11:

50 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
10 Teile Dioctyl Butamido Triazole (Mahlung bei pH < 5, eingestellt auf pH 6,5 mit
Zitronensäure) und
20 Teile der Verbindung der Formel (102).

- 36 -

Beispiel 12: O/W-Sonnenschutz-Lotion

	%	
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	6,0
	Caprylic/Capric Triglycerid	7,5
B	Glycerin	3,0
	Phenonip	0,5
	Wasser	69,3
C	Carbomer	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	Mikropigment aus Beispiel 2	5,0
E	NaOH (10%ig)	nach Bedarf

Beispiel 13: O/W-Emulsion

	%
Potassium Cetyl Phosphate	2,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,00
Cetyl Alcohol	1,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,15
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	1,00
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

- 37 -

Beispiel 14: O/W-Emulsion:

	%
Cetearyl Alcohol & Dicetyl Phosphate & Ceteth-10 Phosphate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
 deionisiertes Wasser	 64,70
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,65
 Mikropigment aus Beispiel 3	 4,00

Beispiel 15: O/W-Emulsion:

	%
Isopropylmyristate&Trilaureth-4 Phosphate	5,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	2,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	2,00
Cetyl Alcohol	1,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
 Deionisiertes Wasser	 66,30
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,50
 Mikropigment aus Beispiel 4	 4,00

- 38 -

Beispiel 16: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Sodium Stearyl Lactate Tricontanyl PVP	1,50
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,50
Cetyl Alcohol	2,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
 Deionisiertes Wasser	63,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,10
 Mikropigment aus Beispiel 6	4,00

Beispiel 17: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Cetearyl Alkohol & Sodium Cetearyl Sulfate	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
 Deionisiertes Wasser	65,90
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,30
 Mikropigment aus Beispiel 9	4,00

- 39 -

Beispiel 18: O/W-Emulsion

	%
Lauryl Glucoside & Polyglyceryl-2 Dihydroxystearate & Glycerin	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	4,00
Cetearyl Isononanoate	4,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	2,00
Cetyl Alcohol	3,00
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	64,49
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,21
Mikropigment aus Beispiel 8	4,00

Beispiel 19: O/W-Emulsion:

	%
Cetaryl Glucoside & Cetearyl Alcohol	4,50
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl triazole	3,00
4-Methylbenzylidene camphor	3,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	64,65
Steareth-10 Allyl Ether(Acrylates Copolymer	5,00
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	1,00
Mikropigment aus Beispiel 2	4,00

- 40 -

Beispiel 20: O/W-Emulsion

	%
Cetearyl Glucoside	5,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octocrylene	3,00
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	63,15
Carbomer (Carbopol 981)	0,50
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,15
Mikropigment aus Beispiel 2	4,00

Beispiel 21: O/W-Emulsion:

	%
Polyglyceryl-10 Petastearate & Behenyl Alcohol & Sodium Stearoyl Laurate	2,50
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,00
Cetearyl Alcohol	2,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	64,75
Carbomer (Carbopol 981)	0,15
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,40
Mikropigment aus Beispiel 9	4,00

- 41 -

Beispiel 22: O/W-Emulsion:

	%
Palmitic Acid & Stearic Acid	1,80
Glyceryl Stearate SE	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	0,50
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
Octyl dimethyl PABA	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,15
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,50
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

Beispiel 23: O/W-Emulsion:

	%
Glyceryl Stearate & PEG 100 Stearate	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Cetearyl Alcohol	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,20
Mikropigment aus Beispiel 3	4,00

- 42 -

Beispiel 24: O/W-Emulsion:

	%
Steareth-2	2,50
Steareth-21	1,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Cetyl Alcohol	1,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Methyl anthranilate	3,00
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	63,95
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,25
 Mikropigment aus Beispiel 4	 4,00

Beispiel 25: O/W-Emulsion:

	%
Glyceryl Stearate&Cetareth-20& Cetareth-12&Cetaryl-	5,00
Alcohol&Cetyl Palmitate	1,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
4-Methylbenzylidene camphor	5,00
Dimethicone	0,10
deionisiertes Wasser	65,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,20
 Mikropigment aus Beispiel 3	 4,00

- 43 -

Beispiel 26: O/W-Emulsion

	%
Octyldecyl Phosphate	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,50
Sodium Cocoyl Glutamate	0,60
Fteareth-10 Allyl Ether/ Acrylates Copolymer	0,50
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	2,30
Mikropigment aus Beispiel 4	4,00

Beispiel 27: O/W-Emulsion:

	%
Polyglyceryl-3 Methyl Glucose Distearate	2,00
Tricontanyl PVP	1,00
Tocopherol&Ascorbyl Palmitate&Ascorbic Acid&Citric Acid&PEG-8	0,05
Decyl Oleate	4,50
Isopropyl Palmitate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Glyceryl Stearate	1,00
Cetearyl Alcohol	1,00
2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-1,3,5-triazine	2,00
Octyl Methoxycinnamate	3,00
deionisiertes Wasser	63,12
Phenoxyethanol&Parabens	0,80
Propylene Glycol	3,00
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
NaOH (10%ig)	0,33
Scleroglucan	1,00
Mikropigment aus Beispiel 2	3,00
Titanium Dioxide	3,00

- 44 -

Beispiel 28: O/W-Emulsion

	%
Methyl Glucose Sequistearate	2,50
Tricontanyl PVP	1,00
Tocopherol&Ascorbyl Palmitate&Ascorbic Acid&Citric Acid&PEG-8	0,05
Decyl Oleate	4,00
Isopropyl Palmitate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Glyceryl Stearate	1,00
Cetearyl Alcohol	1,00
2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-1,3,5-triazine	2,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
deionisiertes Wasser	63,12
Phenoxyethanol&Parabens	0,80
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig.)	0,33
Scleroglucan	1,00
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

Beispiel 29: Lippenpflegemittels

	%
Glycerin	10,00
PEG-45&Dodecyl Glycerol Copolymer	1,50
Quaternium-18 Bentonit	2,00
Microkristallines Wachs	2,00
Bienenwachs	2,00
Glyceryl Stearate SE	53,00
Pentaerythrithil Stearat&Caprate&Caprylat Adipate	4,00
Castor Oil	4,00
Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	5,00
Mikropigment Beispiel 2	5,00
Titanium Dioxide	5,00
Zink Oxide	5,00
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Eucerinum anhydricum	ad 100

- 45 -

Beispiel 30: W/O-Emulsion

	%
PEG-30 Dipolyhydroxystearate	2,00
Isostearyl Alcohol	20,00
Isostearic Acid	10,00
Octyl Triazone	3,00
 deionisiertes Wasser	 58,75
Glycerin	5,00
Methylparaben	0,17
Propylparaben	0,03
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,75
 Mikropigment aus Beispiel 2	 4,00

Beispiel 31: O/W-Emulsion

	%
A Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
Decyl Oleate	5,7
Isopropyl Palmitate	5,0
Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
Octyl Methoxycinnamate	5,0
 B Glycerol	 3,0
Phenonip	0,5
deion. Wasser	62,9
 C Carbomer 141	 0,2
Isopropyl Palmitate	0,8
 D 50%ige Suspension aus Beispiel 8	 8,0
 E NaOH (10%)	 nach Bedarf

- 46 -

Beispiel 32: O/W-Emulsion

		<u>%</u>
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	5,0
	Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
B	Glycerol	3,0
	Phenonip	0,5
	deionis. Wasser	62,9
C	Carbomer 141	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	Suspension aus Beispiel 2	6,0
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

Beispiel 33: (O/W-Emulsion)

		<u>%</u>
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	5,0
	Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
	Octyl Triazone	2,0
B	Glycerol	3,0
	Phenonip	0,5
	Wasser	62,3
C	Carbomer 141	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	2,2'-Methylene-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol-Mikropigment-Suspension (50%)	8,0
	Octyl Triazone-Mikropigment-Suspension (50%ig)	4,0
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

- 47 -

Beispiel 34: O/W-Emulsion

		%
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	5,0
	Octyl Triazone	2,0
	Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
B	Glycerol	3,0
	Phenonip	0,5
	Wasser	68,3
C	Carbomer 141	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	Mikropigment aus Beispiel 2	6,0
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

Beispiel 35: W/O-Emulsion

	%
PEG-30 Dipolyhydroxystearate (Arlacel P 135®)	3,00
PEG-22/ Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos ST 37®)	1,00
Microkristallines Wachs	1,00
Hydrogenated Castor Öl	0,50
Magnesium Stearate	1,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Öl	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Wasser	54,40
Magnesium Sulphate ($MgSO_4 \times 7 H_2O$)	1,00
Propylene Glycol	4,00
50%ige Suspension aus Beispiel 3	8,00

- 48 -

Beispiel 36: W/O -Emulsion

	%
Methoxy PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos E 200 [®])	3,00
PEG-22/ Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos ST 37 [®])	3,00
Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearate (Elfacos C 26 [®])	3,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Oil	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
4-Methylbenzylidene Camphor	3,00
Diocetyl Butamido Triazone	3,00
Dimethicone	0,20
Wasser	53,00
Phenylbenzimidazol Sulphonsäure	3,00
Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H ₂ O)	0,80
Propylene Glycol	4,00
Mikropigment aus Beispiel 5	3,00

Beispiel 37: W/O -Emulsion

	%
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH [®])	2,00
PEG-30 Dipolyhydroxystearate (Arlacel P 135 [®])	2,00
Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearate (Elfacos C 26 [®])	2,00
Zink Stearate	1,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Oil	3,00
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
2,4-Bis-{{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)1,3,5)-triazine	2,00
Octyl Salicylate	3,00
Dimethicone	0,20
Wasser	56,70
Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H ₂ O)	1,00
Propylene Glycol	4,00
Mikropigment aus Beispiel 6	5,00

- 49 -

Beispiel 38: W/O -Emulsion

	%
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH®)	3,00
Glyceryl Oleate (Monomuls 90-O 18®)	1,00
Caprylic / Capric Triglyceride	6,00
Octyldodecanol	6,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Cera alba	1,20
Glycerin (86 %)	5,00
Phenonip	0,50
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Octyl Triazone	3,00
Mikropigment aus Beispiel 3	5,00
Wasser	ad 100

Beispiel 39: W/O -Emulsion

	%
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH®)	3,00
Glyceryl Oleate (Monomuls 90-O 18®)	1,00
Caprylic / Capric Triglyceride	6,00
Octyldodecanol	6,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
Octyl Methoxycinnamate	3,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Cera alba	1,20
Glycerin (86 %)	5,00
Phenonip	0,50
Mikropigment aus Beispiel 10	5,00
Wasser	ad 100

- 50 -

Beispiel 40: O/W-Emulsion

	%
Tego Care CG 90 (Goldschmidt AG)	6,00
Cetearyl Alcohol	1,50
Glycerylstearat	0,50
Octyldecanol	7,00
Capric/Caprylic Triglyceride	5,00
Cetearylisononanoat	6,00
Octyl Methoxycinnamate	3,00
Deionisiertes Wasser	51,14
Carbomer	0,20
NaOH (45%ig)	1,13
Glycerin	5,00
Methylparaben	0,17
Propylparaben	0,03
Terephthaliden-dibornan-sulphonsäure	1,50
Mikropigment aus Beispiel 5 (50%ige Suspension)	12,00

Beispiel 41: O/W-Mikroemulsion

	%
Ceteareth-12	8,0
Cetearyl Alcohol	4,0
Cetearylisononanoat	20,0
Butyl Methoxydibenzoylmethan	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Carbomer	0,2
Konservierungsmittel	nach Bedarf
Magnesium Sulphate ($MgSO_4 \times 7 H_2O$)	3,0
Mikropigment aus Beispiel 9 (50%ige Suspension)	8,0

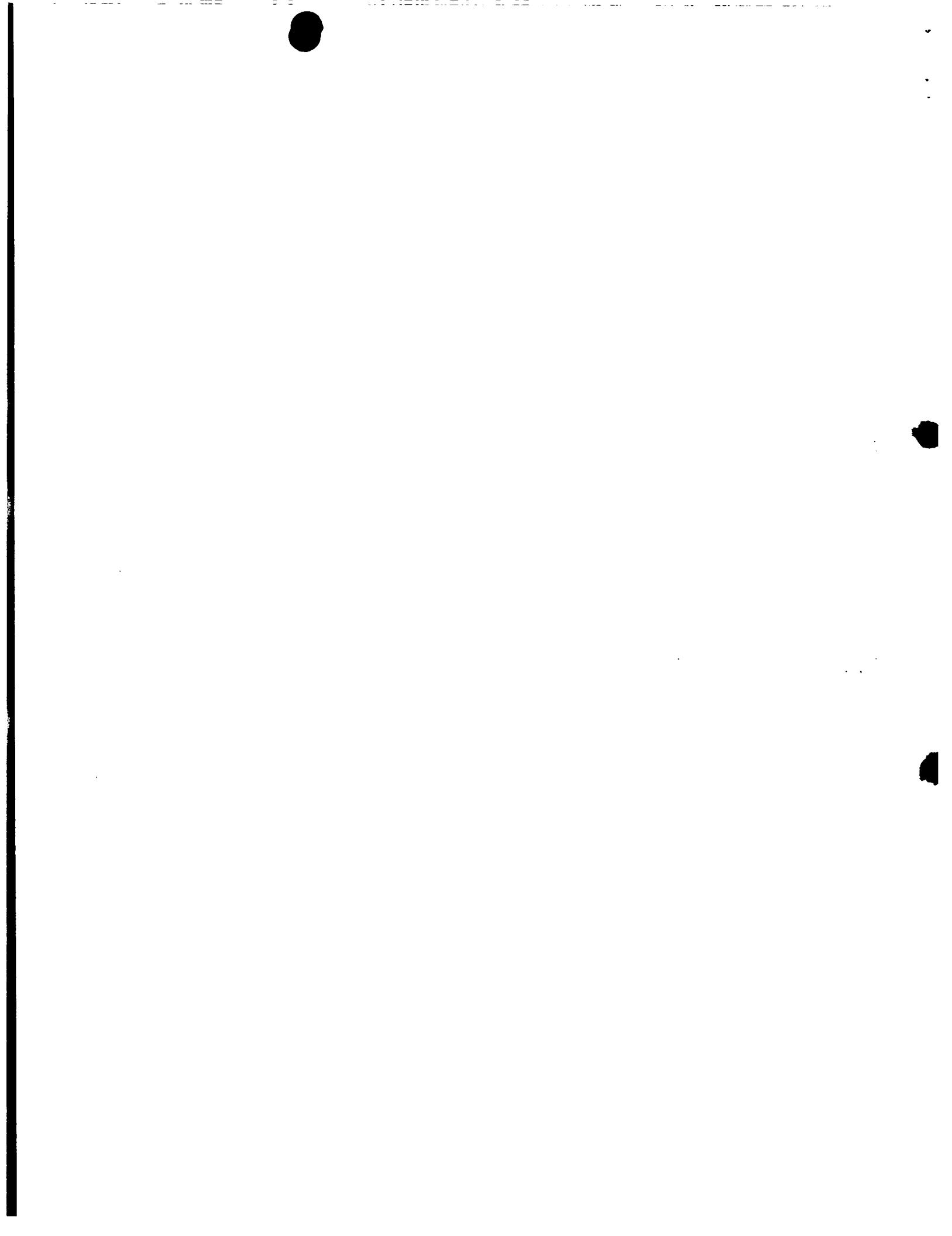
Beispiel 42: O/W/O-Emulsion

	%
Polyglyceryl-2-polyhydroxystearat	5,0
Mineralöl	12,5
Stearinsäure	2,0
Cetearylisononanoat	12,5
Methylbenzylidene Camphor	2,0
Homosalate	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Carbomer	0,2
Konservierungsmittel	nach Bedarf
NaOH	nach Bedarf
Mikropigment aus Beispiel 2 (50%ig Suspension)	8,0

- 51 -

Beispiel 43: O/W -Emulsion

	%
Glycerinstearat/Polyetylenglycol(MG100)-stearat	3,0
Cetyl-/Stearylalkohol-20EO (Eumulgin B 2)	1,0
Cetyl-/Stearylalkohol (Lanette O)	2,0
Capryl-/Caprin-triglycerid (Myritol 318)	4,0
Dicaprylether	6,0
Mineralöl und Quaternium-18 Hectorite	3,0
Glycerinstearat, Cetyl-/Stearylalkohol, Cetylpalmitat,	2,0
Kokosglyceride (Cutina CBS)	
4-Methylbenzylidene Camphor	1,0
Octyl Triazone	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Glycerin, 85%ig	3,0
Konservierungsmittel	nach Bedarf
Magnesiumaluminumsilikat (Vegum Ultra)	0,3
NaOH	nach Bedarf
Mikropigment aus Beispiel 2 (50%ige Suspension)	10,0

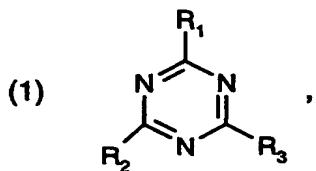


Patentansprüche:

1. Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schützen der menschlichen und tierischen Haut und der Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazin- oder Benzotriazol-Derivaten, eine Vinylgruppe enthaltenden Amiden, Zimtsäurederivaten, sulfonierte Benzimidazolen, Fischerbase-Derivaten, Diphenylmalonsäuredinitrilen, Oxallylamiden, Campherderivaten, Diphenylacrylaten, Paraaminobenzoësäure (PABA) und deren Derivaten, Salicylaten und Benzophenonen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



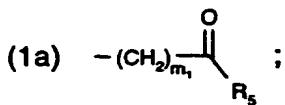
worin

R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander Wasserstoff; OH; C₁-C₁₈-Alkoxy; -NH₂; -NH-R₄; -N(R₄)₂; -OR₄,

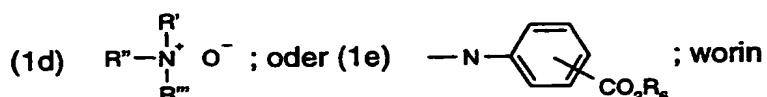
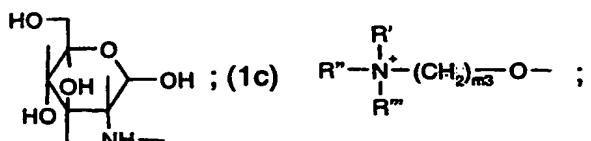
R₄ C₁-C₅-Alkyl; Phenyl; Phenoxy; Anilino; Pyrrolo, worin Phenyl, Phenoxy, Anilino oder Pyrrolo nicht substituiert oder durch einen, zwei oder drei OH-Gruppen, Carboxy, -CO-NH₂, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiert sein können; eine Methyliden-campher-Gruppe; eine Gruppe der Formel -(CH=CH)_mC(=O)-OR₄; eine Gruppe der

Formel

oder die entsprechenden Alkalimetall-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₁-C₄-Alkylammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₂-C₄-Alkanolammonium- Salze, oder deren C₁-C₃-Alkylester; oder einen Rest der Formel



R_5 Wasserstoff; nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy; Amino; Mono- oder Di-C₁-C₅-Alkylamino; M; einen Rest der Formel (1b)



R', R'' und R''' unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl;

R_6 Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH₂)_{m₂}-O-T₁ ;

M ein Metallkation;

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₈-Alkyl;

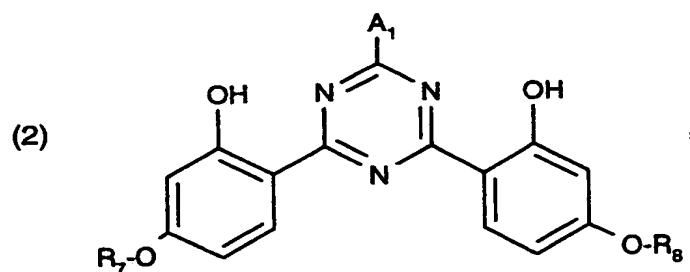
m₀ 0 oder 1

m₂ 1 bis 4; und

m₃ 2 bis 14;

bedeuten.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



worin

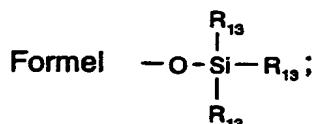
R₇ und R₈, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl; C₂-C₁₈-Alkenyl; einen Rest der Formel -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁ ; oder

- 54 -



R_9 die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylenrest oder einen Rest der Formel $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$;

R_{10} , R_{11} und R_{12} , unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy oder einen Rest der

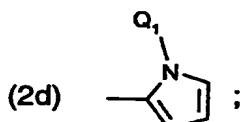
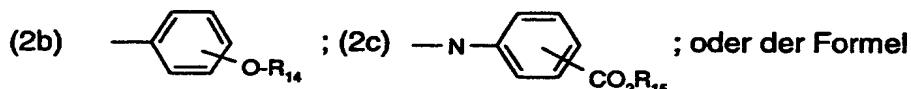


R_{13} C₁-C₅-Alkyl;

m_1 1 bis 4;

p_1 0 bis 5;

A_1 einen Rest der Formel



R_{14} Wasserstoff; C₁-C₁₀-Alkyl, $-(CH_2CHR_{16}-O)-R_{15}$; oder einen Rest der Formel

$-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$;

R_{15} Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_{m_2}-O-(CH_2)_{m_3}-T_1$;

R_{16} Wasserstoff; oder Methyl;

T_1 Wasserstoff; oder C₁-C₈-alkyl;

Q_1 C₁-C₁₈-Alkyl;

M ein Metallkation;

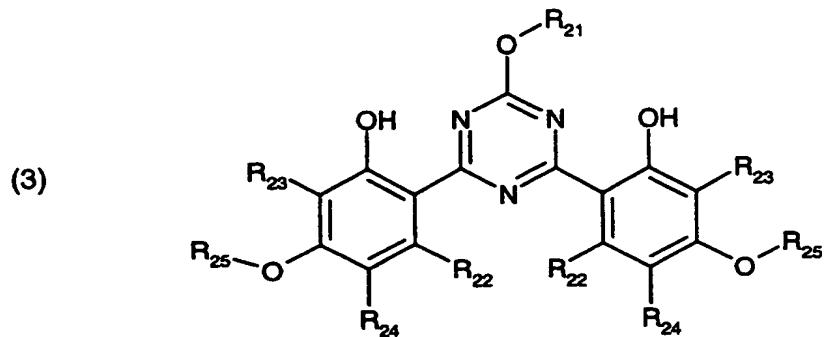
m_2 und m_3 unabhängig voneinander 1 bis 4; und

n_1 1 bis 16;

bedeuten.

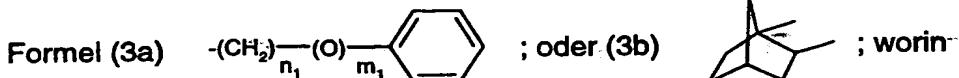
- 55 -

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



worin

R₂₁ C₁-C₃₀-Alkyl; C₂-C₃₀-Alkenyl; nicht substituiertes oder durch C₁-C₅Alkyl mono- oder polysubstituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₅-Alkoxy-C₁-C₁₂-Alkyl; Amino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Monoalkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Dialkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; einen Rest der



R₂₂, R₂₃ und R₂₄, unabhängig voneinander, Wasserstoff, -OH; C₁-C₃₀-Ayl, C₂-C₃₀-Alkenyl;

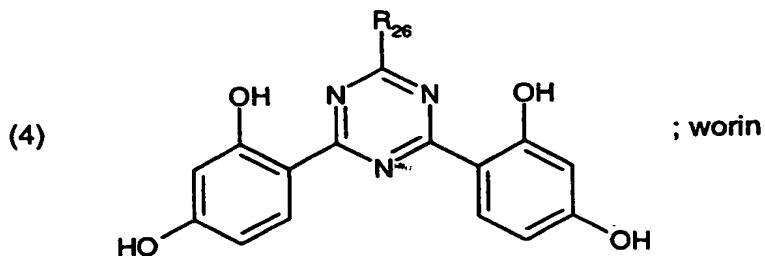
R₂₅ Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

m₁ 0 oder 1; und

n₁ 1 bis 5;

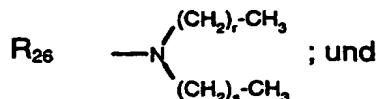
bedeuten.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



; worin

- 56 -

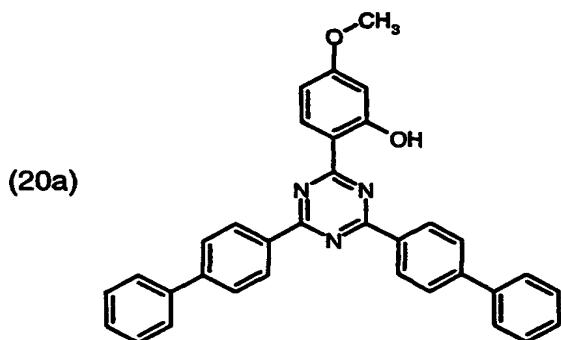


r und s unabhängig voneinander

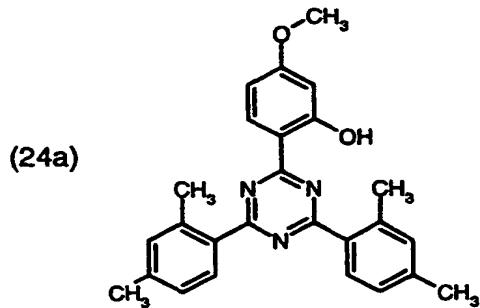
0 bis 20;

bedeuten.

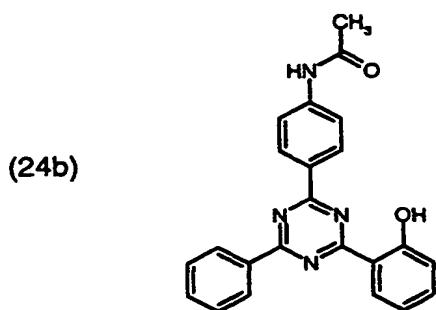
7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



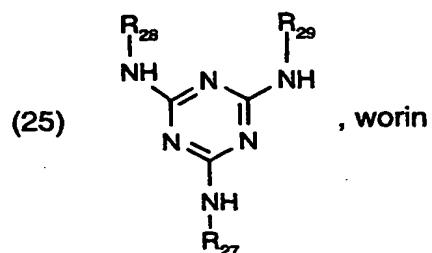
8. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



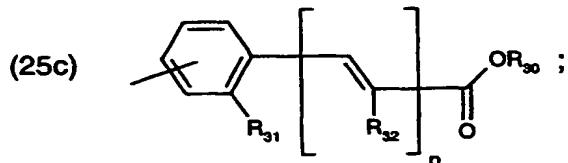
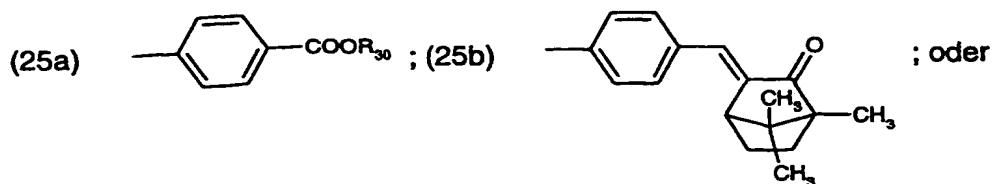
9. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



10. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander einen Rest der Formel

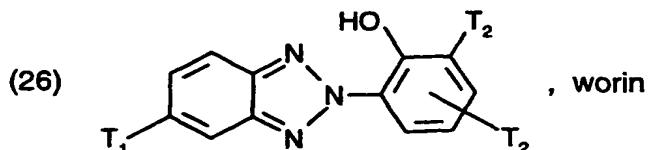


- R₃₀ Wasserstoff; Alkali-Metall; eine Ammoniumgruppe -N(R₃₃)₄,
- R₃₃ Wasserstoff C₁-C₅-Alkyl; oder einen Polyoxyethylenrest, der 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten aufweist und die endständige OH-Gruppe mit einem C₁-C₅-Alkohol verestert sein kann;
- R₃₁ Wasserstoff; -OH; oder C₁-C₆-Alkoxy;
- R₃₂ Wasserstoff oder -COOR₃₀; und
- n 0 oder 1;

- 58 -

bedeuten.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Benzotriazolderivaten der Formel

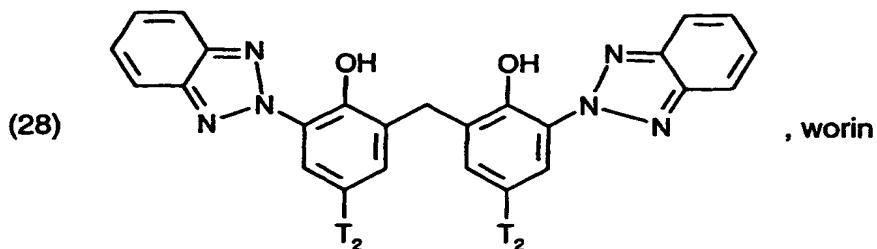


T₁ C₁-C₅-Alkyl oder Wasserstoff; und

T₂ C₁-C₅-Alkyl oder phenylsubstituiertes C₁-C₅-Alkyl;

bedeuten.

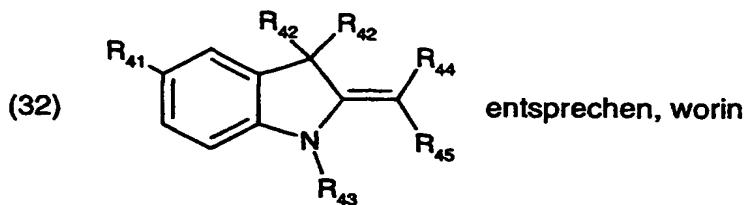
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, , dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Benzotriaolderivaten der Formel



T₂ C₁-C₄-Alkyl oder phenylsubstituiertes C₁-C₅-Alkyl;

bedeutet.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fischer-Base-Aldehyde der Formel

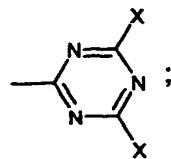


R₄₁ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder Halogen;

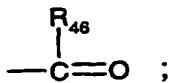
R₄₂ C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; od r C₆-C₁₀-Aryl;

- 59 -

R₄₃ C₁-C₁₈-Alkyl oder ein Rest der Formel (32a)

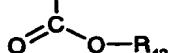


R₄₄ Wasserstoff; oder ein Rest der Formel



R₄₅ $\left[\begin{array}{c} R_{47} \\ | \\ N \\ | \\ R_{48} \end{array} \right]_n C=O$; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder einen Rest der Formel

(32b) $-\text{CH}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$;

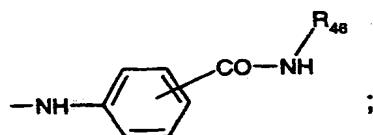


R₄₆ und R₄₇ unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

R₄₈ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C₁-C₃-Alkyl;

R₄₉ C₁-C₁₈-Alkyl;

X Hal; ein Rest der Formel (32c)



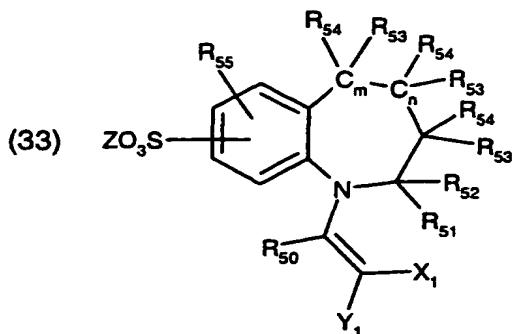
oder(32d) ; und

n 0; oder 1;

bedeuten.

14. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel

- 60 -



worin

R₅₀, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl;

R₅₅ Wasserstoff; C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₁₀-Cycloalkyl; Hydroxy; C₁-C₈-Alkoxy; COOR₅₆; oder CONR₅₇R₅₈;

R₅₆, R₅₇ und R₅₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN; CO₂R₅₉; CONR₅₉R₆₀; oder COR₅₉;

wobei die Reste X und Y zusätzlich einen C₁-C₈-Alkylrest, ein C₅-C₁₀-Alkylrest oder einen Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen sein können, wobei ferner X und Y oder

R₅₀ zusammen mit einem der Reste X und Y den Rest zur Vervollständigung eines 5- bis 7-gliedrigen Ringes bedeuten kann, der bis zu 3 Heteroatome enthalten kann, wobei die Ringatome mit exocyclisch doppelt gebundenem Sauerstoff und/oder C₁-C₈-Alkyl- und/oder C₅-C₁₀-Cycloalkylresten substituiert sein können und/oder C=C-Doppelbindungen enthalten können;

Z Wasserstoff; Ammonium; Alkalimetallion; oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppe eingesetzte organische Stickstoffbase,

R₅₉ und R₆₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl; und n und m unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

15. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäß einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass man die in mikronisierter Form vorliegenden UV-Filter innig miteinander vermischt.

16. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäß einsetzbar n organischen UV-Filter, dadurch

gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter als Gemische von mindestens zwei Einzelsubstanzen mikronisiert werden.

17. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäss einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Einzelsubstanzen zusammengeschmolzen werden, die Schmelze abgekühlt, und der entstandene Composite anschliessend einem Mikronisierungsprozess unterworfen wird.

18. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein anorganisches Pigment hinzugemischt wird.

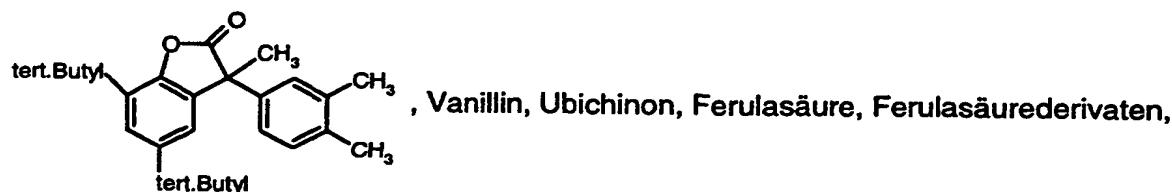
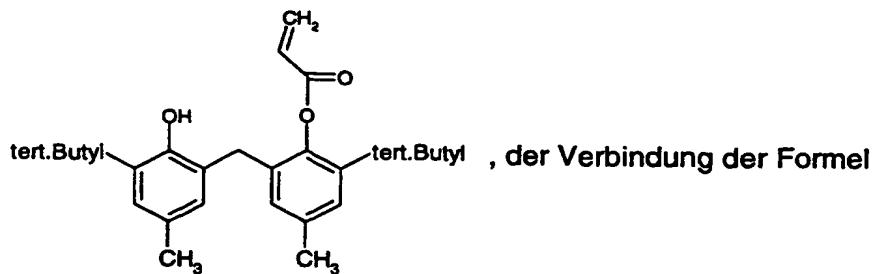
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Pigmente ausgewählt sind aus TiO₂, ZnO, Eisenoxiden, Glimmer (Mica) und Ti- oder Zinksalze von organischen Säuren.

21. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in Anspruch 19 oder 20 definierten anorganischen Pigmente.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Antioxidans hinzugemischt wird.

23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans ausgewählt ist aus Tocopherolen, Ellagsäure, Propylgallat, butyliertem Hydroxytoluol, butyliertem Hydroxyanisol, 2,4,6-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitylen, Tetrakis[methylen-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan, der Verbindung der Formel

- 62 -



24. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in Anspruch 22 oder 23 definierten Antioxidantien und gegebenenfalls einem oder mehreren anorganischen Pigmenten.

25. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine kationische oder anionische Verbindung hinzugemischt wird.

26. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische oder anionische Verbindung ausgewählt ist aus Campherbenzalkoniummethosulfaten, Fettaminen, Betainen, Quats, Zitronensäuremonoglycerid, Natriummethylcocoyltaurat, Phospholipiden, Ceramiden und Phytosterolen.

27. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in den Ansprüchen 25 oder 26 definierten kationischen bzw. anionischen Verbindungen.

28. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein pharmazeutischer oder kosmetischer Wirkstoff hinzugemischt wird.

- 63 -

29. Kosmetische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

30. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen öllöslichen, nicht mikronisierten UV-Filter enthält.

31. Pharmazeutische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie pharmazeutisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

- 64 -

Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung ihre Verwendung in kosmetischen und in pharmazeutischen Formulierungen.

Die erfindungsgemäss verwendeten mikronisierten Gemische decken ein breites UV-Spektrum ab und besitzen daher ausgezeichnete Sonnenschutzeigenschaften.

